АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXI

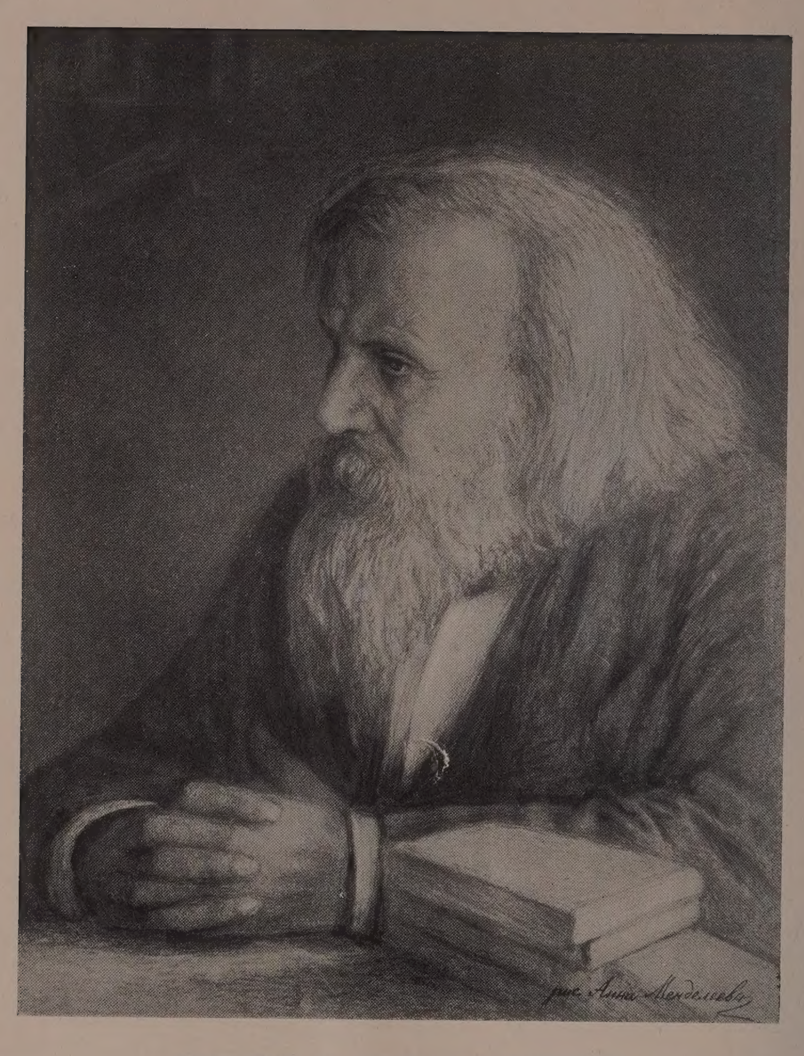
2
ВЫПУСК

ФЕВРАЛЬ
1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21



ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ МЕНДЕЛЕЕВ

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ ФИЗИКИ И ХИМИИ

В. К. Семенченко

Научная общественность отмечает пятидесятилетие со дня смерти Дмитрия Ивановича Менделеева — великого ученого-химика, гордости русской науки. Величайшей научной заслугой Менделеева является открытие периодического закона, могучего обобщения огромного опытного материала, одного из наиболее широких и важных законов химии и физики. В течение почти ста лет, протекших со дня открытия периодического закона, возрастает его значение как путеводной нити дальнейшего научного прогресса и мощного орудия для развития и углубления наших знаний о веществе.

Характеризуя открытие периодического закона Д. И. Менделеевым как выдающегося события в истории химии, нельзя не отметить его определяющее значение в развитии химии. Всю историю химии можно разбить на три этапа: первый из них (под названием алхимического этапа развития химии) явился подготовительным к открытию основных законов химии: закона непревращаемости химических элементов при химических реакциях, закона сохранения веса и закона постоянства состава. Открытие этих законов в конце XVIII и в начале XIX веков послужило завершением первого этапа и началом 2-го этапа развития химии. Этот последний был замечателен разработкой основных теоретических воззрений в химии; именно этот этап явился становлением науки — химии. Он закончился в 1869 г., когда Д. И. Менделеев открыл периодический закон и тем самым предопределил третий этап развития химии. Прослеживая развитие химии в XIX столетии, нетрудно убедиться в том, что открытие периодического закона и выражающей его периодической системы дало мощный толчок развитию химии и открытию новых элементов. Поэтому есть все основания считать открытие периодического закона вехой в истории химии, именно завершением 2-го этапа развития химии и началом 3-го современного нам этапа.

Отмечая глубокое влияние периодического закона на развитие химии, нельзя не обратить внимание и на его значение и для развития основных воззрений на природу вещества.

Менделеев устанавливает факт определенного, закономерного, именно периодического изменения свойств элемента при изменении порядкового номера. Если стоять на позициях неделимости элементов (т. е. атомов), то нельзя допустить возможности существования такой закономерности; ее существование указывает на общность внутреннего строения атомов. Признание же структуры у атома является признанием наличия более мелких частиц, из которых построены атомы, а также делимости и превращаемости атомов. Таким образом открытие периодического закона психологически подготовило физиков и химиков к возможности открытия строения атомов. Это чувствовал и сам Менделеев, когда в ряде своих работ высказывал мысли о возможности деления атомов и предсказывал ряд явлений, которые в наше время открыты в связи с проблемами практического использования атомной (ядерной) энергии.

Открытие периодического закона сыграло большую роль в формировании материалистических воззрений в химии и послужило выявлению основных законов диалектического материализма в химии. Следовательно, роль периодического закона, которую он играет в химии, в атом-

ной физике нельзя переоценить и в буквальном смысле слова он является путеводной звездой в современных исследованиях атомных явлений.

Громадное значение периодического закона Д. И. Менделеева как для химии, так и для физики стало ясно уже на рубеже XIX и XX веков. Однако вопрос о его теоретическом обосновании не мог быть поставлен до тех пор, пока атомы рассматривали как последние неизменяемые и неделимые структурные единицы вещества; да и вопрос о существовании самих атомов в это время подвергался сомнению со стороны имевших большее влияние Маха и Оствальда. Открытие электрона в конце XIX века, определение его основных свойств и доказательство того, что электроны являются составной частью любого вещества, имело для развития правильных представлений об атоме громадное значение.

Поэтому вполне естественно, что одна из первых успешных попыток создания теории атома и периодической системы принадлежит Дж. Дж. Томсону, много сделавшему для выяснения важнейших свойств свободного электрона. Работы Томсона относятся ко времени 1904—1907 гг. Большой заслугой Дж. Дж. Томсона является то, что он сразу понял, что теория атома не отделима от теории периодической системы.

Дж. Дж. Томсон сделал также попытку объяснения той замечательной связи, которая существует между химическими и спектральными свойствами атомов. Хотя результаты ее были не особенно удовлетворительны, важно отметить, что он пришел к заключению о необходимости существования в атоме не всех возможных, а только некоторых определенных орбит, по которым могут двигаться электроны.

В 1911 г. Резерфорд — ученик Дж. Дж. Томсона — решил проверить экспериментально, действительно ли положительный заряд заполняет весь объем атома. Для решения этой задачи он поручил своим сотрудникам Гайгеру и Мардсену изучить прохождение α-частиц через вещество. Полученные ими результаты оказались неожиданными для Резерфорда. Гайгер и Мардсен показали, что положительно заряженные α-частицы (ядра атомов гелия) сильно рассеивались и даже отражались обратно. Когда они сказали об этом Резерфорду, убежденному в то время в правильности представления Дж. Дж. Томсона, он воскликнул: «Это невозможно! Это так же невозможно, как для пули отскочить от листа бумаги». Однако эти «невозможные» результаты оказались верными. Для их объяснения Резерфорд предположил, что атом представляет систему, в центре которой находится положительно заряженное ядро, размером 10^{-12} *см*. Вся масса атома практически сосредоточена в ядре, число электронов равно заряду ядра. Так возникла нуклеарная теория атома.

В 1913 г. ученик и сотрудник Резерфорда Мозли предложил новый метод определения заряда ядра по изучению рентгеновских *K*-линий, который был несравненно более точен, чем метод Резерфорда. Полученные в лаборатории Резерфорда результаты позволили в 1913 г. Фандербруку сделать заключение, что заряд ядра равен номеру места, занимаемого данным элементом в системе Менделеева. Таким образом оказалось, что Д. И. Менделеев, пользуясь неверным классификационным принципом (атомным весом), открыл основной закон современной химии и физики вещества—периодический закон. «Надо отличать правду действительности от истинности умозаключения»,—говорил Менделеев. То обстоятельство, что именно Менделеев, а не Лотар Майер, который был близок к этому, открыл периодический закон, и то, что менделеевский закон сохранил до настоящего времени и сохранит еще на очень долгое время свое значение, связано именно с тем, что Менделеев умел отличать «правду действительности от истинности умозаключения». Истина умозаключения, т. е. строгая логичность, показывала, что не существует зависимости физических и химических свойств элементов от их атомного веса, потому что имеется ряд исключений, причем нужно сказать, что эти исключения существовали и существуют до настоящего времени. Правильнее буде

сказать, что число этих исключений чрезвычайно возросло (если мы примем во внимание, что в настоящее время известно более тысячи видов ядер 101 элемента).

После работ Резерфорда с сотрудниками и Фандербрука стало сразу ясным великое значение периодического закона Менделеева для физики и смысл кажущихся противоречий в нем. Не атомный вес, представление о котором как об основной характеристике каждого атома должно было скоро расплыться в плеядах изотопов, а номер по системе Менделеева определил все основные химические и физические свойства атома. Поэтому этот номер нужно было бы назвать не атомным, как предложил Фандербрук, а числом или номером Менделеева. Таким образом вскрылась глубочайшая связь между периодическим законом и строением атома. Периодический закон стал играть руководящую роль не только при разыскании новых элементов, но и при развитии теоретической и экспериментальной физики атома.

Работавший в Кэмбридже молодой датский физик Н. Бор в 1912 г. соединил картину атома, данную Резерфордом, с возникшей одновременно с XX веком теорией квант и заложил основу современной теории атома. В теории Бора нетрудно проследить кембриджские влияния: возможность существования отдельных стационарных орбит указывалась уже ранее Дж. Дж. Томсоном, модель была взята у Резерфорда. Дж. Дж. Томсон указал также и на то, что объяснение линейных спектров атомов возможно только при предположении существования некоторых избранных орбит. Эта идея была также положена Бором в основу его теории. Общая математическая формулировка идей Бора была дана в 1915—1916 гг. Вильсоном и Зоммерфельдом.

По сравнению с теорией Томсона новым в теории Бора является понятие о движении электрона без излучения энергии на стационарных орбитах, определение этих орбит и постулат об излучении энергии при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую.

В 1921 г. Н. Бор попытался развить теорию строения сложных атомов, руководствуясь периодическим законом и высказанными ранее Косселем идеями об устойчивости восьмиэлектронных групп в атоме. Томсоновское представление о распределении электронов в атоме по кольцам или группам было использовано и Косселем и Бором. Однако эта первая попытка установления связи между строением атома и периодической системой была неудачной. В теории атома не хватало еще общего принципа, позволяющего распределять электроны по различным орбитам или слоям. Боровская теория атома в отличие от теории Дж. Дж. Томсона была прежде всего теорией спектроскопической. В этом была ее сила и ее слабость. Сила — в том, что спектроскопия являлась по точности экспериментальных методов и богатству накопленного материала самой передовой областью физики той эпохи. Поэтому выводы теории всегда могли быть проверены, а с другой стороны, экспериментальный материал ставил перед теорией новые вопросы. Успехи теории в этом направлении маскировали, однако, ее слабость в других: теория Бора не могла разрешить даже простейшую из химических задач об образовании молекулы водорода. На помощь теории Бора пришла полуэмпирическая схема, известная под названием векторной модели атома. Векторная модель помогла систематизировать громадный экспериментальный материал, относившийся к спектрам; вывести целый ряд новых эмпирических закономерностей и способствовала открытию так называемого принципа Стонера—Паули, играющего весьма большую роль в теории атома и квантовой механики. Наиболее простое и общее обоснование векторной модели с точки зрения квантовой механики дано нашим физиком В. А. Фоком.

В 1924 г. стало ясным, что теория Бора исчерпала свои возможности и не может объяснить ряда явлений, число которых делалось все больше и больше. Она вступила в противоречие со многими спектроскопи-

ческими данными, не давала верного объяснения магнитных свойств атомов и совершенно не могла объяснить свойств даже простейших молекул. Все это привело к возникновению новой механики атома, известной под названием квантовой механики. Ее основы были заложены в 1925 г. Гейзенбергом, Борном и Иорданом в виде так называемой матричной формы квантовой механики, а в 1926 г. Шредингером. Созданная Шредингером механика получила название волновой механики; эквивалентность обоих методов была доказана Шредингером в одной из его первых работ.

И теория Бора в ее последней форме (с учетом магнитных свойств электрона) и квантовая механика в ее наиболее точной формулировке, данной в 1926 г. Дираком, показывают, что для полной характеристики состояния электрона необходимы четыре квантовых числа.

В 1924 г. Майнс-Смайз и Стонер сформулировали новый принцип, по которому в атоме электроны распределялись так, что не могло быть больше двух электронов, у которых три квантовых числа (n, l, m) были бы одинаковыми. Четвертое квантовое число (s) тогда введено еще не было. Весьма интересно, что при формулировке этого принципа Майнс-Смайз исходил из чисто химических соображений и руководствовался системой Менделеева. Стонер основывался на выводах, полученных при изучении спектров, но мы знаем, что спектральные соотношения со всеми тонкостями повторяют химические характеристики атомов, связанные с периодическим законом. Поэтому практически руководящей нитью для обоих ученых при выводе их обобщения из экспериментальных данных являлся периодический закон Менделеева. В 1925 г. было введено четвертое квантовое число (s), характеризующее направление магнитного момента или, как полагали вначале, направление собственного вращения электрона. Введение этого числа позволило Паули дать более точную формулировку принципа Стонера. Эта формулировка, носящая название принципа Паули, выражается следующим образом: в атоме не могут существовать два электрона, для которых все четыре квантовых числа были бы соответственно одинаковыми. Важнейшим выводом, получающимся из принципа Стонера—Паули, является вывод о возможности существования в атоме групп электронов с одинаковыми n и l и о максимальном числе электронов в этих группах.

Сам принцип Паули не дает и не может давать никаких указаний на то, как должно происходить накопление и распределение электронов при увеличении заряда атомного ядра. Принцип Паули только ограничивает число возможных состояний электронов в сложных атомах. Но число этих состояний остается бесконечным подобно, например, количеству целых чисел в ряду всех возможных чисел. Мы останавливаемся на этом вопросе потому, что приходится встречать утверждение о возможности априорного вывода периодического закона на основании только принципа Паули.

В действительности можно построить бесчисленное множество периодических и непериодических систем элементов, вполне удовлетворяющих принципу Стонера—Паули, но не имеющих никакого отношения к периодическому закону Менделеева и реальности, которую он отображает. Периодический закон Менделеева никоим образом не может быть заменен принципом Стонера—Паули или выведен из него без помощи каких-либо дополнительных предположений. Однако принцип Стонера—Паули может быть выведен и был выведен в действительности из периодического закона Менделеева. Поэтому все попытки сведения периодического закона Менделеева к простому следствию принципа Стонера—Паули основано на непонимании как сути самого принципа Стонера—Паули, так и периодического закона Менделеева. Принцип Стонера—Паули необходим для построения теории «периодической системы», но не достаточен. Чтобы показать это, достаточно разобрать строение атомов различных элементов в порядке возрастания их менделеевских чисел.

Следует прежде всего иметь в виду, что строение электронных оболочек атомов будет рассмотрено для невозбужденных устойчивых состояний,

т. е. для состояний, отвечающих минимуму энергии электронных оболочек. Как будет видно из дальнейшего, на основании такого рассмотрения можно заключить, что периодический закон получает физические обоснования, с одной стороны, на принципе минимума полной энергии электоронных оболочек у устойчивых состояний атомов, а с другой стороны, на принципе Стонера—Паули. Этим замечанием выявляется недостаточность одного принципа Стонера — Паули для обоснования периодического закона Д. И. Менделеева.

Остановимся прежде всего на некоторых особенностях распределения электронов в различных элементах. Чрезвычайно важной особенностью этого распределения, обусловливающей наиболее характерные черты химических элементов, является отсутствие во внешних слоях электронов с $l > 1$, так как электронов с $l = 0$ может быть только два, а с $l = 1$ шесть. Из этого следует, что во внешнем слое никогда не бывает более восьми электронов. Сомнительным исключением из этого правила является только палладий. Это приводит к тому, что возникновение слоя с $n=4$ начинается ранее, чем оканчивается заполнение предыдущего (т. е. с $n = 3$). Это является характернейшей особенностью элементов в таблице Менделеева. Введем для удобства представление об идеальных элементах. Мы будем называть идеальными элементами такие, в атомах которых электроны занимают все места, соответствующие наименьшим значениям n и l. Все элементы до калия (кончая аргоном) являются идеальными. Калий не является идеальным элементом, поскольку у него в слое с $n = 3$ остаются места незанятыми. Элементы от меди до криптона также являются идеальными.

Если бы электроны накапливались около ядра в порядке заполнения мест, определяемых принципом Стонера—Паули, то все элементы были бы идеальными. Первое нарушение принципа постепенного заполнения встречается у 19-го элемента (калия) и кончается у 28-го (никеля). С 29-го элемента (меди) до 36-го (криптона) принцип постепенного заполнения соблюдается. От рубидия он нарушается и не выполняется до конца периодической системы. Как известно, мы имеем в периодической системе Менделеева четырехкратное отступление от постепенного накопления электронов во внешних слоях.

Главное внимание экспериментаторов и теоретиков привлекали элементы шестого периода (редкие земли), что, вероятно, связано с чрезвычайной близостью их химических и физических свойств. Однако совершенно ясно, что с морфологической точки зрения все четыре случая являются одинаково интересными.

Несмотря на все успехи квантовой механики, задача о предвычислении свойств многоэлектронных атомов в общем виде еще не решена. Квантовая механика еще не в состоянии дать ответ на вопрос, каковы будут важнейшие свойства атома, ядро которого имеет заряд, равный Z. Правда, если мы знаем из опыта распределение электронов, т. е. характеризующие все электроны квантовые числа, мы можем при помощи различных приближенных методов, дающих не общие формулы, а только численные результаты для данной задачи, вычислить довольно точно энергию и электрическое поле такого атома.

Наиболее общий и наиболее точный метод решения таких задач был дан Хартри, обоснован и уточнен В. А. Фоком. Однако теория периодической системы требует ответов на иные вопросы и прежде всего на вопрос о том, почему внешний слой никогда не содержит более восьми электронов. Весьма существенным является также вопрос о завершении постройки внутренних электронных слоев в атоме, наблюдаемом в четвертом, пятом, шестом и седьмом периодах системы Менделеева. Второй вопрос был как раз подвергнут теоретическому исследованию. В настоящее время можно считать, что дано если не количественное, то, во всяком случае, качественное его объяснение.

Когда все трудности, стоящие перед теорией сложных атомов, стали ясны, Томас предложил новый метод приближенного рассмотрения задач, относящихся к сложным атомам. Основываясь на статистике, предложенной Ферми, он указал, что окружающие ядро электроны можно рассматривать как вырожденный электронный газ, находящийся под действием электростатического поля ядра. Томас составил уравнение, позволяющее вычислить потенциал этого поля на различных расстояниях ядра. Ферми и его сотрудники применили метод Томаса для решения задачи о распределении электронов в атоме, решив эту задачу методами как теории Бора, так и квантовой механики Шредингера. Результаты, полученные самим Ферми, относятся к вопросу о появлении в атоме электронов с различными побочными квантовыми числами.

Метод Томсона—Ферми был применен М. Гепперт-Майер для теоретического объяснения возникновения группы редких земель. Подставляя значение потенциала, вычисленного методом Томаса—Ферми, в уравнение Шредингера, Гепперт-Майер могла показать, что энергия связи f-электронов ($l = 3$) резко падает, начиная с неодима. У лантана энергия связи ($4f$-электрона) мало отличается от энергии того же электрона в атоме водорода. Резкое уменьшение ее начинается с неодима. Благодаря этому электронные орбиты $4f$, т. е. характеризуемые главным квантовым числом $n=4$ и побочным квантовым числом $l=3$, оставшимся до сих пор пустым благодаря высокой энергии связи, с ее уменьшением начинают заполняться. Правда, вследствие неточности метода полученное для начала возникновения группы редких земель число ($Z=60$) не совпадает с действительностью ($Z = 58$), но все-таки не далеко от нее. Еще более интересно, что Гепперт-Майер в той же работе доказала, что подобное же падение энергии связи для электронов с $n = 5$ и $l = 3$ ($5f$-электронов) происходит и при $Z = 91$ (протактиний)

Следовательно, в периодической системе должна быть вторая группа редких земель. Это предсказание было сделано в 1941 г., когда из всех трансуранов был известен только один нептуний; теперь мы знаем, что вторая группа редких земель действительно существует и начинается с тория.

Таким образом мы видим, что разработка теории периодической системы Менделеева только еще начата, что и здесь периодический закон Менделеева ставит перед теорией атома ряд новых и чрезвычайно интересных задач.

Все имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные о свойствах атомов различных элементов относятся к сравнительно небольшим давлениям и температурам. Уже в центре земли вещество находится под огромным давлением. Еще большие давления должны существовать внутри больших планет (например, Юпитера) и потухших звезд. Возникает вопрос, не произойдет ли при этих условиях перестройка электронных оболочек атомов. Рассуждая грубо качественно, мы можем попытаться определить характер этой перестройки из следующих соображений: при увеличении заряда ядра слои, имевшие раньше свободные места, постепенно заполняются. Повышение давления должно вызвать сближение атомов, которое будет усиливать отталкивательное взаимодействие между их электронными оболочками. Это увеличение отталкивательных сил физически равнозначно усилению поля атомного ядра. Следовательно, при возрастании давления заряд ядра как бы возрастает. Это должно приводить к перераспределению электронов и заполнению мест, оставшихся до сих пор пустыми. Поэтому можно предположить, что образование четвертого слоя, начинающееся при обычных условиях у калия, замедлится; у него начнется образование 10-электронной подгруппы. Благодаря этому свойства элементов от калия до никеля резко изменятся. Подобные же изменения могут произойти в распределении электронов у более тяжелых элементов. Поскольку могут появиться атомы с 10, 14 и т. д. элект-

ронами во внешнем слое, их максимальная валентность соответствующим образом изменится. Эти элементарные рассуждения показывают, что характер химических процессов и все химические и физические свойства элементов при сверхвысоких давлениях могут быть совершенно иными, чем при обычных условиях.

Периодический закон отражает только расположение электронов, окружающих ядро атома. Из свойств ядра для периодического закона важным является только его заряд, численно равный менделеевскому числу. Заряд определяет число электронов в атоме, а следовательно, и все основные физические и химические свойства элемента, не зависящие от массы. Изотопы различаются в атомном отношении свойств, зависящих от массы, а также некоторых тонких свойств спектров, зависящих от магнитного или электрического момента ядра. Магнитные и электрические свойства ядра у изотопов у одного и того же элемента могут отличаться довольно значительно. В настоящее время известно более тысячи изотопов 101 элемента. Свойства ядер, как и следовало ожидать, не имеют никакого отношения к периодическому закону. Однако имеется один вопрос, представляющий большой интерес для полного понимания периодического закона Менделеева и связанный только с ядром. Это — вопрос об устойчивости наиболее тяжелых ядер. Границы этой устойчивости определяют возможное число элементов. Наши представления об ядре развились в значительной степени под влиянием основных представлений о строении электронной оболочки атома.

Отмечая здесь тот факт, что свойства атомных ядер не имеют никакого отношения к периодическому закону, надо все же иметь в виду, что наши успехи в раскрытии структуры электронных оболочек атомов прежде всего были обязаны периодическому закону и выявлению чисел химических элементов в периодах 2, 8, 8, 18, 18, 32 и наибольших чисел электронов в электронных слоях 2, 8, 18, 32, 50 и т. д. и что эти успехи дали повод к построению некоторых теоретических воззрений на строение атомных ядер, известных под названием «оболочечное построение ядер в модели потенциальной ямы и периодическая система построения ядер». Эти теоретические воззрения навеяны успехами в раскрытии строения электронных оболочек атомов на базе периодического закона, но с ними связаны и большие принципиальные трудности. Известным подтверждением справедливости оболочечной теории атомных ядер служат так называемые «магические числа», т. е. числа 2, 8, 20, 28, 40, 50, 82, 126, протонов или нейтронов, входящих в наиболее устойчивые атомные ядра.

Сказанное здесь дало основание некоторым советским исследователям сделать попытку построения «периодической системы атомных ядер», в известной мере напоминающую периодическую систему элементов Д. И. Менделеева.

Трудности в проведении аналогий между строением атомных ядер и строением электронных оболочек прежде всего происходят оттого, что электронные оболочки атомов находятся в поле центральных сил, чего нельзя сказать об атомных ядрах. Вместе с тем невольно напрашивается аналогия между магическими числами и числами заполнения устойчивых атомных ядер протонами или нейтронами и наибольшими числами электронов в электронных слоях электронных оболочек атомов.

В действительности, по-видимому, между ними имеется не только большое сходство, но и глубокие различия. Эти различия проистекают прежде всего от различия в свойствах тех основных единиц, из которых построены ядро и атом как целое. Атом состоит из положительного ядра, масса которого гораздо больше, чем масса окружающих его легких электронов. Наоборот, магнитный момент электрона в сотни и даже тысячи раз больше, чем магнитные моменты ядер. Ядро состоит, как это впервые предположил еще в 1932 г. советский физик Д. Д. Иваненко, из нейтронов и протонов, массы которых почти равны, а магнитные моменты

близки, хотя различаются знаком. Так же как и у электронов, у протонов и нейтронов с магнитным моментом связан собственный вращательный импульс (спин), равный в единицах $\frac{h}{2\pi}$ половине. Кроме того, есть основание думать, что нейтрон и протон представляют собой только два состояния одной и той же частицы нуклона, а потому могут превращаться друг в друга, что невозможно для электрона и ядра.

Если периодический закон и основанная на нем периодическая система элементов были руководящим принципом для раскрытия строения электронных оболочек атомов, то и, обратно, установление электронной структуры атома подкрепляет периодическую систему элементов и освещает современные проблемы, стоящие в химии в отношении периодической системы. Здесь прежде всего речь должна идти о так называемой «актиноидной концепции» или «актинидной гипотезе». Как известно, в шестом периоде клетке № 57 периодической системы соответствует элемент лантан и в обычной периодической системе Д. И. Менделеева этой же клетке отвечают и 14 элементов $4f$ семейства — лантаноиды или редкоземельные элементы, начиная с элемента церия ($Z = 58$) вплоть до лютеция ($Z = 71$).

Лантан и редкоземельные элементы таким образом относятся к III группе периодической системы. Если иметь в виду периодический закон, устанавливающий периодичность свойств элементов с ростом порядкового номера и таким образом разбивающий ряд элементов, расположенных по возрастании порядкового номера на 7 частей из 2, 8, 8, 18, 18, 32 и 15 элементов, то можно сделать вывод, что второй и третий периоды по 8 элементов аналогичны друг другу, также аналогичны друг другу и четвертый с пятым периоды (по 18 элементов). Очевидно должна быть аналогия и между шестым и седьмым периодами. Таким образом, опираясь на общую закономерность, можно утверждать, что седьмой период должен состоять из 32 элементов и они должны соответственно быть аналогичными элементам шестого периода. Поэтому, поскольку в седьмом периоде в настоящее время известно 15 элементов, этот период считают незаконченным. Если опираться на аналогию шестого и седьмого периодов, то элемент № 89 — актиний должен быть аналогичен лантану элементу с № 57 и соответственно следующие за актинием элементы торий ($Z = 90$), протактиний ($Z = 91$), уран ($Z = 92$), нептуний ($Z = 93$), плутоний ($Z = 94$), америций ($Z = 95$), кюрий ($Z = 96$), берклий ($Z = 97$), калифорний ($Z = 98$), эйнштейний ($Z = 99$), фермий ($Z = 100$) и менделевий ($Z = 101$) должны быть аналогами соответствующих лантаноидов. Таким образом есть основания считать, что актиноидов, как и лантаноидов должно быть 14 и, следовательно, последним из актиноидов должен быть экалютеций ($Z = 103$), аналог лютеция ($Z = 71$). Совершенно естественно, что в настоящее время многие лаборатории в различных странах работают над приготовлением элементов экаиттербия ($Z = 102$) и экалютеция ($Z = 103$).

На основании изучения свойств изотопов трансурановых элементов Сиборг предсказал, что наиболее устойчивый изотоп для экаиттербия ($Z = 102$) должен иметь массовое число 266, т. е. $_{102}X^{266}$.

Приготовление менделевия с массовым числом 256 было осуществлено следующим образом. Изотоп эйнштейния 253 в количестве миллион атомов электролитически наносился на тонкую золотую фольгу, сквозь которую подвергался бомбардировке гелионами, ускоренными в циклотрон до энергии в несколько десятков миллионов электроновольт. Образующиеся атомные ядра менделевия оседали на золотую фольгу, расположенную против бомбардируемых атомов эйнштейния. Золотая фольга с менделевием растворялась в царской водке, нейтрализовалась и раствор фильтровался сквозь катионит. Путем добавления ионов туллия ($Z = 69$), предполагаемого аналога менделевия, удалось отмыть с катионита менделевий. Последний был получен в количестве 17 атомов. Период полураспада полученного изотопа менделевия оказался равным нескольким часам.

Таким образом вопрос о структуре седьмого периода элементов в настоящее время обсуждается многими исследователями и его решение ищут в приготовлении изотопов элементов с большими порядковыми номерами. Это приготовление осуществляют методами ядерной бомбардировки. Вопрос о структуре периодической системы, именно седьмого периода, может быть разрешен окончательно лишь средствами экспериментальной ядерной физики. Здесь мы видим пример того, как развитие периодического закона тесно переплетается с развитием ядерной физики.

Вполне уместно поставить вопрос о том, каков наибольший возможный порядковый номер элемента? На этот вопрос можно дать ответ, лишь опираясь на существующие представления о структуре и свойствах атомных ядер. Так, рассматривая радиоактивное превращение, известное под названием захвата ядром электрона из электронной оболочки, в частности K-захвата, приводящее к уменьшению порядкового номера на единицу, Ферми показал, что из-за приближения K-слоя к атомному ядру при увеличении его заряда вероятность существования атомных ядер с зарядом 136 (т. е. с порядковым номером 136) равна нулю, т. е. ядра с таким зарядом в момент образования немедленно будут захватывать электроны и превращаться в ядра с меньшим зарядом. Второе решение вопроса дает рассмотрение самопроизвольного деления атомных ядер.

На основании экспериментальных данных известно, что с увеличением порядкового номера элемента, т. е. заряда его атомных ядер, период полураспада быстро уменьшается. Капельная теория атомных ядер приводит к существованию связи между величинами периода полураспада для самопроизвольного деления и отношении квадрата порядкового номера (Z) к массовому числу (A). Хотя эта связь не может быть выражена определенным соотношением, полностью удовлетворяющим экспериментальным данным, но становится очевидным что для устойчивости ядра величина Z^2/A имеет существенное значение.

Путем экстраполяции кривой зависимости периода полураспада самопроизвольного деления от величины Z^2/A в область мгновенного деления (т. е. в область, где период полураспада порядка 10^{-20} сек.) получается величина Z^2/A, равная 47,8, что и соответствует предельно возможному значению этой величины. Так как для тех тяжелых ядер, которые сравнительно устойчивы относительно β^+- и β^--распадов $N \simeq 1,5\,Z$ и $A \simeq 2,5\,Z$, то критические величины Z и A будут иметь значения $Z_{кр} \simeq 120$, $A \simeq 300$, $N \simeq 180$, где N — число нейтронов. Ядра с числом протонов, превышающим 120, и числом нейтронов более 180 не могут существовать из-за мгновенного самопроизвольного деления. Если учесть, что этот расчет является весьма приближенным, то можно сказать, что указанные числа $Z = 120$ и $N = 180$ не могут быть признаны как совершенно правильно определяющие максимально возможное порядковое число элемента, но все же этот расчет показывает принципиальную возможность искусственного приготовления изотопов с порядковыми номерами, превышающими порядковый номер менделевия.

Таким образом мы видим, что современная теория ядра приводит к заключению об обрыве периодической системы Менделеева на 136-м или даже на 120-м элементе*. Заметим, что свойства некоторых новых элементов и многих изотопов известных элементов оказались настолько интересными и

---

* Интересно отметить, что первая разработанная теория вещества, основанная на представлении о единстве вещества и взаимопревращаемости элементов, была создана русским ученым Н. А. Морозовым. Морозов, один из руководящих членов Исполнительного Комитета Народной Воли, был заключен в Шлиссельбургскую крепость, где и создал свою теорию.

Замечательно, что в это время еще не существовало никаких представлений об атомном ядре и фактов, указывающих на превращение элементов (хотя явления радиоактивности были открыты). Поэтому творческая мысль Морозова значительно опередила общепринятые представления его современников. Морозов тщетно добивался, чтобы его работа была передана Д. И. Менделееву. Министерство внутренних дел направило его работу Д. П. Коновалову, который недооценил ее.

открывающими совершенно новые возможности, что в настоящее время «техническая алхимия», т. е. приготовление новых элементов, является одной из наиболее бурно развивающихся областей техники. С особенным удовлетворением нужно подчеркнуть, что до сих пор периодический закон, созданный гением Менделеева, и здесь сохраняет свою направляющую роль. Рассмотренный здесь материал показывает непрерывный рост значения периодического закона Менделеева для химии и физики. Физика атома, спектроскопия развились в основном под влиянием гениального открытия Менделеева. Мы видим, что он играет большую роль и в развитии физики ядра.

Ставя перед теоретиками новые задачи, периодический закон способствует развитию теории атома, ядра и элементарных частиц. Все это показывает, что значение периодического закона долго еще будет расти и что скрытые в нем возможности еще далеко не исчерпаны.

ТЕОРИЯ КАСКАДА РАЗДЕЛЕНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ И ИЗОТОПОВ.

О. К. Давтян

В настоящей статье дается теория каскада разделения бинарных смесей и изотопов, применимая для любого метода разделения с любой величиной коэффициента разделения.

Теория каскада разделения бинарных смесей была дана Коэном [1]. Однако эта теория носит частный характер, так как справедлива только для случая, когда коэффициент обогащения значительно меньше единицы, т. е. $\varepsilon \ll 1$. Кроме того, эта теория не учитывает эффекта естественной диффузии и, следовательно, она не точна для таких методов разделения, где этот эффект имеет существенное значение (так, например, для термодиффузионного метода).

УСЛОВИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ

На рис. 1 дана схема одной ступени (одного элемента) разделительного каскада. Принципиально, вне зависимости от физического метода разделения, каждый элемент каскада характеризуется тем, что в него поступает исходный продукт(смесь)для разделения со скоростью L *моль/сек.* и с концентрацией N (в молярных долях) данного, интересующего нас компонента. В результате разделения часть смеси, обогащенной данным компонентом, с новой концентрацией $N' > N$ выходит из обогащенного канала со скоростью θL моль/сек., а другая часть, обедненная этим компонентом, с концентрацией $N'' < N$ выходит из другого канала со скоростью $(1-\theta)L$ моль/сек.*

Таким образом по закону сохранения вещества и компонента

$$L = \theta L + (1-\theta)L \tag{1}$$

и

$$LN = \theta LN' + (1-\theta)LN''. \tag{2}$$

Сущность разделительного каскада заключается в том, что каждый его элемент обладает определенной способностью разделения и, следовательно, имеет определенный эффективный коэффициент разделения. Как известно, эффективный коэффициент разделения каждой ступени α характеризуется следующей формулой:

$$\alpha = \frac{N'/(1-N')}{N/(1-N)}. \tag{3}$$

Эта формула является условным выражением и справедлива для любого физического метода разделения бинарных смесей.

Эффективный коэффициент разделения не является постоянной величиной; он зависит от θ и при изменении последнего изменяется от единицы до максимального значения, которое фактически является идеальным коэффициентом разделения α_0. Как увидим ниже, максимальная величина $\alpha_m = \alpha_0$ выражается формулой:

$$\alpha_0 = \frac{N'/(1-N')}{N''/(1-N'')}. \tag{4}$$

* В настоящей статье считаем целесообразным в основном использовать обозначения, применяемые Коэном.

функциональную зависимость α от θ можно дать, решая совместно уравнения (2) и (3). Исключая из этих уравнений N, получим следующее выражение:

$$\varepsilon = \alpha - 1 = (1-\theta)\frac{N'-N''}{(1-N')N''}\cdot \frac{1}{1-\theta(1-N'/N'')}, \tag{5}$$

где $\varepsilon = \alpha - 1$ является эффективным коэффициентом обогащения.

Как видно, при $\theta \to 0$ $\varepsilon \to \varepsilon_0$ и, следовательно,

$$\varepsilon_m = \varepsilon_0 = \frac{N'-N''}{(1-N')N''}; \tag{6}$$

Здесь ε_0 — идеальный коэффициент обогащения.

Из (6) следует, что

$$\alpha_0 = \varepsilon_0 + 1 = \frac{N'/(1-N')}{N''/(1-N'')}. \tag{4'}$$

Таким образом

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1-\theta)\frac{1}{1-\theta(1-N'/N'')}. \tag{7}$$

При $\varepsilon \ll 1$

$$\theta(1-N'/N'') \approx 0$$

и

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1-\theta). \tag{8}$$

Итак, согласно уравнению (7), когда $\theta \to 0$, т. е. при бесконечно малом отборе для одной изолированной ступени (для каскада, состоящего из многих ступеней, скорость указанного отбора фактически является скоростью обогащенного потока данной ступени), коэффициент обогащения имеет максимальное значение, которое фактически должно быть равным идеальному коэффициенту обогащения. При $\theta \to 1$, т. е. при отсутствии обедненного потока, $\varepsilon = 0$, что физически вполне понятно.

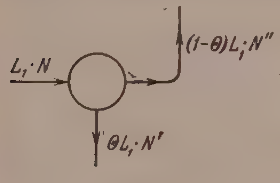


Рис. 1

Уравнение (8) показывает, что коэффициент обогащения зависит только от θ, а не от L; ε может зависеть от L только при условии, если θL или $(1-\theta)L$ есть величина постоянная. Зависимость изменения эффективного коэффициента обогащения от изменения скорости потока L при

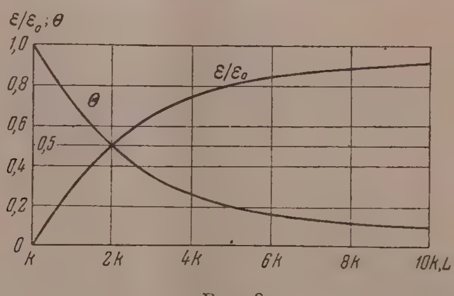


Рис. 2

постоянной $\theta L = k$ можно выразить кривой на рис. 2. При этом L (абсцисса) измеряется в единицах $k = \theta L$. Для ясности отметим, что при услови θL — const, т. е. при постоянной скорости обогащенного потока, с изменением L меняется только обратный циркуляционный поток. При это L может меняться от $k = \theta L$ теоретически до бесконечности. На ос координат откладывается $\varepsilon/\varepsilon_0 = (1 - kL)$ и $\theta = k/L$. Как видно, при возрастании L от k и теоретически до бесконечности $\varepsilon/\varepsilon_0$ изменяется о единицы до нуля и θ — от нуля до единицы. Точка пересечения дву

кривых получается при $\theta=0{,}5$. При этом условии $\varepsilon=0{,}5\varepsilon_0$ и $\theta L=(1-\theta)L$. Необходимо отметить, что в производственных условиях выбор точек θ и ε на этих кривых нецелесообразно делать много дальше от точки пересечения (т. е. при $\theta=0{,}5$), так как при крайних условиях или ε будет очень мало и, следовательно, [по формулам (15) и (16)] потребуется очень длинный каскад (большое число ступеней), или скорость потока L должна быть очень большой, тогда потребуется очень широкий каскад. Таким образом наиболее оптимальным условием, по-видимому, является условие при $\theta=0{,}5$ или, по крайней мере, недалеко от этой точки.

Это условие оптимальности без объяснения применяется также Коэном.

УСЛОВИЯ РАЦИОНАЛЬНОСТИ (ИЛИ ИДЕАЛЬНОСТИ) КАСКАДА

Так как при помощи одного элемента невозможно разделить компоненты смеси большой чистоты, то применяется каскад, состоящий из многих элементов.

На рис. 3 дана схема каскада, который состоит из многих ступеней. Здесь каждая ступень представляет один элемент необходимой величины. В нее входит питающий поток и выходят потоки обогащенной и обедненной фракции. Так, например, для ступени S исходный продукт (питающий поток) имеет скорость L_S моль / сек. и концентрацию N_S. Этот поток составляется из обогащенной фракции ступени $S-1$, имеющей скорость $\theta_{S-1}L_{S-1}$ и концентрацию N'_{S-1}, и из обедненной фракции $S+1$ ступени, т. е. $(1-\theta_{S+1})L_{S+1}$ с концентрацией N''_{S+1}. В результате разделения обогащенная фракция $\theta_S L_S$ с концентрацией N'_S выходит и смешивается с обедненной фракцией ступени $S+2$, составляя питание ступени $S+1$.

Обедненная же фракция $(1-\theta_S)L_S$ с концентрацией N''_S выходит, возвращается обратно, смешивается с обогащенной фракцией ступени $S-2$ и, таким образом, вместе с $\theta_{S-2}L_{S-2}$ превращается в питание ступени $S-1$.

Рис. 3

Точно таким же образом и в таком же порядке составляются потоки всех остальных ступеней.

Задача заключается в том, чтобы при заданных условиях (при первоначальной концентрации N_0, конечной концентрации N_n и скорости отбора P) найти условия для получения оптимальной величины потока каждой ступени с оптимальным числом ступеней каскада. Иначе говоря, требуется при заданных условиях создать рациональный каскад.

Принципиально роль каждой ступени и всего каскада заключается только в том, чтобы разделять компоненты смеси, т. е. увеличивать концентрацию одного компонента и уменьшать концентрацию другого. Вы-

ражаясь термодинамически, при всех обстоятельствах работа каскада и всех его элементов заключается в уменьшении энтропии (смешивания) системы. Отсюда принцип идеальности или рациональности каскада можно выразить так:

при работе идеального каскада во всех его узлах не должен идти процесс, при котором увеличилась бы энтропия смешивания.

В самом деле, в рациональной системе не должно быть смешивание фракций с разной концентрацией данного компонента, ибо при этом опять пришлось бы их разделить, увеличивая скорость потока и число ступеней; следовательно, затрачивая излишнюю энергию. Таким образом при соблюдении принципа рациональности мы будем иметь минимальный поток и минимальное число ступеней каскада.

Как было показано, питание каждой ступени составляется из двух фракций: из обогащенной фракции верхней соседней ступени и из обедненной фракции нижней соседней ступени. Только в этих узлах происходит смешивание растворов, и, следовательно, здесь мы должны позаботиться, чтобы не было увеличения энтропии смешивания. Таким образом, согласно принципу рациональности каскада:

$$\ldots;\ N''_{S+2} = N'_S;\ N''_{S+1} = N'_{S-1};\ N''_S = N'_{S-2};\ \ldots, \tag{9}$$

и, следовательно,

$$\ldots;\ N_{S+1} = N'_S;\ N_S = N'_{S-1};\ N_{S-1} = N'_{S-2};\ \ldots \tag{10}$$

Как мы увидим, этот принцип рациональности каскада позволяет нам очень просто, не прибегая к математическим осложнениям и, самое главное, не прибегая к непрерывным функциям (которые справедливы только для случая $\varepsilon \ll 1$,), точно разрешить проблему для любого значения коэффициента обогащения.

Другим производным условием рациональности каскада надо считать то, что коэффициенты обогащения для всех ступеней должны быть одинаковыми и, следовательно, должны быть одинаковыми также θ, т. е.

$$\theta_S = \theta_{S+1} = \theta_{S+2} = \ldots = \theta. \tag{11}$$

Совершенно очевидно, что если для одной ступени θ и ε оптимальны, то оптимальными они должны быть и для всех ступеней, так как выражение (7) не зависит от номера ступени и от абсолютного значения L. Кроме того, условие (11) вытекает непосредственно из основного принципа рациональности. В самом деле, если ступени каскада обладают разными ε и, следовательно, θ, то невозможно будет соблюдать условия (9) и (10).

ЧИСЛО СТУПЕНЕЙ КАСКАДА

Случай когда $\varepsilon \ll 1$. Условие $\varepsilon \ll 1$ дает нам возможность применять непрерывные функции.

Градиент концентраций между соседними ступенями можно выразить так:

$$\frac{dN}{dS} = \frac{N'_S - N'_{S-1}}{S - (S-1)} = N'_S - N'_{S-1}. \tag{12}$$

Согласно принципу рациональности $N'_{S-1} = N_S$, и отсюда

$$\frac{dN}{dS} = N'_S - N_S. \tag{13}$$

Решая совместно уравнения (3) и (13) и принимая во внимание, что $\varepsilon \ll 1$, получим

$$\frac{dN}{dS} = \varepsilon N_S (1 - N_S). \tag{14}$$

Интегрируя уравнение (14) в пределах N_S от N_n до N_0 и S от 0 до n, получаем число ступеней каскада:

$$n = \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{N_n / (1 - N_n)}{N_0 / (1 - N_0)}, \tag{15}$$

где N_n — концентрация в молярных долях данного компонента в отборе, и N_0 — первоначальная концентрация.

Для регенерирующего каскада таким же образом получаем

$$m = \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{N_0 / (1 - N_0)}{N_m / (1 - N_m)}; \tag{16}$$

здесь m — число ступеней регенерирующего каскада и N_m — концентрация данного компонента в отвале в тех же единицах.

Для любой величины ε. Для определения числа ступеней каскада с любым коэффициентом обогащения мы не можем пользоваться непрерывными функциями. Поэтому эта задача до сих пор точно не решалась. В теории ректификационных колонок эта задача решается приближенно и в основном графическим способом.

Оказалось, что принцип рациональности позволяет решить эту задачу очень просто.

В качестве исходного уравнения мы опять берем уравнение (3) и записываем его в виде

$$\alpha = \frac{N'_S / (1 - N'_S)}{N_S / (1 - N_S)} = \frac{N'_{S+1} / (1 - N'_{S+1})}{N_{S+1} / (1 - N_{S+1})} = \frac{N'_{S+2} / (1 - N'_{S+2})}{N_{S+2} / (1 - N_{S+2})} = \ldots \tag{17}$$

Решая относительно N'_S, N'_{S+1} и т. д., получим

$$N'_S = \frac{\frac{N_S}{1 - N_S}\alpha}{1 + \frac{N_S}{1 - N_S}\alpha}; \quad N_{S+1} = \frac{\frac{N_{S+1}}{1 - N_{S+1}}\alpha}{1 + \frac{N_{S+1}}{1 - N_{S+1}}\alpha}; \quad N'_{S+2} = \frac{\frac{N_{S+2}}{1 - N_{S+2}}\alpha}{1 + \frac{N_{S+2}}{1 - N_{S+2}}}; \ldots \tag{18}$$

Согласно принципу рациональности каскада (9) и (10),

$$N'_S = \frac{\frac{N'_{S-1}}{1 - N'_{S-1}}\alpha}{1 + \frac{N'_{S-1}}{1 - N'_{S-1}}\alpha}; \quad N'_{S+1} = \frac{\frac{N'_S}{1 - N'_S}\alpha}{1 + \frac{N'_S}{1 - N'_S}\alpha}; \quad N'_{S+2} = \frac{\frac{N'_{S+1}}{1 - N'_{S+1}}\alpha}{1 + \frac{N'_{S+1}}{1 - N'_{S+1}}\alpha}; \ldots \tag{19}$$

Подставляя в последний член значения N'_{S+1}, N'_S из предыдущих членов, получаем

$$N'_{S+2} = \frac{\frac{N_S}{1 - N_S}\alpha^3}{1 + \frac{N_S}{1 - N_S}\alpha^3};$$

и вообще

$$N_n' \equiv N_n = \frac{\frac{N_0}{1-N_0}\alpha^n}{1+\frac{N_0}{1-N_0}\alpha^n}, \tag{20}$$

где n — число ступеней.

Решая уравнение (20) относительно n, окончательно получим

$$n = \frac{1}{\ln\alpha}\ln\frac{N_n/(1-N_n)}{N_0/(1-N_0)}. \tag{21}$$

Как видно, при $\varepsilon \equiv \alpha - 1 \ll 1$, уравнение (21) переходит в уравнение (15), так как при этом

$$\ln\alpha = \ln(\varepsilon + 1) = \varepsilon.$$

Точно так же получается уравнение для регенерирующего каскада:

$$m = \frac{1}{\ln\alpha}\ln\frac{N_0/(1-N_0)}{N_m/(1-N_m)}. \tag{22}$$

Итак, полученные нами уравнения являются совершенно точными, так как для их вывода мы исходили из достоверно точных положений и принципов; кроме того, при их простом выводе не применялось никаких приближенных методов.

СКОРОСТЬ ЦИРКУЛЯЦИОННОГО ПОТОКА СТУПЕНЕЙ

В начальный момент работы каскада концентрация компонентов во всех ступенях должна быть одинаковой. С момента создания циркуляционного потока в ступенях возникает градиент концентраций. Через определенное время наступает стационарный режим, при котором концентрация компонентов больше не изменяется и градиент концентраций становится наибольшим.

При стационарном режиме и при отсутствии отбора перенос вещества и явный перенос компонента в каскаде равен нулю, т. е.

$$\theta L_S - (1-\theta)L_{S+1} = 0 \tag{23}$$

и

$$\theta L_S N_S' - (1-\theta)L_{S+1}N_{S+1}'' = 0. \tag{24}$$

В уравнении (24) не учтен неявный перенос, компенсирующий противоположный перенос диффузии. Из уравнений (23) и (24) следует, что

$$\theta L_S(N_S' - N_{S+1}'') = 0, \tag{25}$$

и так как $N_S' - N_{S+1}'' > 0$, то $L_S = 0$. Таким образом при замкнутом стационарном режиме, если не учесть неявный перенос против диффузии, скорость циркулярного потока должна быть равной нулю.

Однако в действительности этого не может быть, так как благодаря диффузии через некоторое время опять произойдет выравнивание концентраций. Поэтому при всех обстоятельствах необходимо постоянно иметь циркуляционный поток с определенной скоростью для преодоления естественного переноса диффузии, для сохранения постоянства максимального градиента концентрации. Из этих соображений следует, что при стационарном режиме (без отбора), хотя нет переноса вещества и явного переноса компонента, однако всегда имеется компенсирующий перенос компонента (компенсирующий диффузионный перенос). Как раз этот перенос не был учтен в уравнении (24).

Принимая во внимание это обстоятельство, мы имеем

$$\theta L_S - (1-\theta)L_{S+1} = 0; \tag{23'}$$

$$\theta L_S N_S' - (1-\theta)L_{S+1}N_{S+1}'' = A, \tag{26}$$

где

$$A = Dq_S \rho_м \frac{dN}{dl} \tag{27}$$

есть компенсирующий диффузионный перенос; D—коэффициент диффузии или самодиффузии; q_s —поперечное сечение канала, через который происходит диффузия; $\rho_м$—средняя молярная плотность; dN/dl—градиент концентраций и dl—элемент длины канала.

Необходимо отметить, что эффект естественной диффузии может играть существенную роль для некоторых методов разделения и в тех случаях, когда разделение компонентов происходит в газообразном состоянии, а также в некоторых случаях в жидком состоянии (например, при термодиффузии жидких растворов).

Непрерывная работа каскада характеризуется тем, что отбор производится непрерывно и непрерывно же подается исходный продукт. При такой работе каскада в нем всегда имеется перенос вещества, равный скорости отбора, и перенос компонента, равный скорости данного компонента в отборе и скорости переноса естественной диффузии. Таким образом, по закону сохранения вещества и компонента мы имеем

$$\theta L_S - (1-\theta) L_{S+1} = P; \tag{28}$$

$$\theta L_S N'_S - (1-\theta) L_{S+1} N''_{S+1} = PN_n + A, \tag{29}$$

где P — скорость отбора в *моль/сек* и N_n — концентрация данного компонента в отборе.

Из уравнений (27), (28) и (29) следует, что

$$L_S = \frac{P(N_n - N''_{S+1}) + Dq_s \rho_м (dN/dl)}{\theta (N'_S - N''_{S+1})}. \tag{30}$$

Так как по принципу рациональности $N''_{S+1} = N_S$, то

$$L_S = \frac{P(N_n - N_S) + Dq_S \rho_м (dN/dl)}{\theta (N'_S - N_S)}. \tag{31}$$

Градиент концентраций можно выразить так:

$$\frac{dN}{dl} = \frac{N'_S - N_S}{\Delta l}. \tag{13}$$

Здесь Δl — длина канала между ступенями, через которую идет диффузия и согласно (10) $N'_S = N_{S+1}$. Подставляя это значение dN/dl в уравнение (31), получаем

$$L_S = \frac{P(N_n - N_S)}{\theta (N'_S - N_S)} + \frac{1}{\theta} D' q_S \rho_м, \tag{22}$$

где $D' = D/\Delta l$ является коэффициентом, характеризующим также конструкции установки. Если в системе имеют место турбулентные потоки, то коэффициент D' может включить в себя и этот фактор. Из этого уравнения видно, что скорость потока, компенсирующая перенос диффузией, не зависит от разности концентраций между ступенями.

Подставляя в уравнение (32) выражение (3) в виде:

$$N'_S = \frac{\alpha N_S}{1 + \varepsilon N_S}, \tag{33}$$

преобразуя, получим

$$L_S = \frac{P(N_n - N_S)(1 + \varepsilon N_S)}{\theta \varepsilon (1 - N_S) N_S} + \frac{1}{\theta} D' q_S \rho_м. \tag{34}$$

Так как это уравнение справедливо для любой ступени (S; $S+1$; $S+2$ и т. д.), то вообще его можно записать так:

$$L = \frac{P(N_n - N)(1+\varepsilon N)}{\theta \varepsilon N(1-N)} + \frac{1}{\theta} D' q \rho_м. \qquad (35)$$

При $\theta = 0{,}5$

$$L = \frac{2P(N_n - N)(1+\varepsilon N)}{\varepsilon N(1-N)} + 2D' q \rho_м. \qquad (36)$$

Как частный случай, при $\varepsilon \ll 1$, уравнение (36) переходит в

$$L = \frac{2P(N_n - N)}{\varepsilon N(1-N)} + 2D' q \rho_м. \qquad (37)$$

Если также не учесть эффект диффузии, получается уравнение Коэна:

$$L = \frac{2P(N_n - N)}{\varepsilon N(1-N)}. \qquad (38)$$

Итак, мы получили уравнение потока (36) для любой величины коэффициента обогащения. Частным случаем этого общего уравнения является уравнение Коэна (38), которое справедливо только для $\varepsilon \ll 1$, и для тех случаев, когда эффектом естественной диффузии можно пренебречь или когда он отсутствует.

Так как уравнение (36) было выведено из общих и вместе с тем точных положений и при этом не было допущено никаких приближений, то оно должно быть точно применимо для любого метода разделения бинарных смесей и изотопов, в том числе для разделения органических и неорганических смесей методом ректификации. При этом совершенно ясно, что если при данном методе разделения отсутствует процесс естественной диффузии, то второй член правой части уравнения (36) отбрасывается.

ВЫВОДЫ

1. Дан основной принцип рациональности (или идеальности) каскада для разделения бинарных смесей и изотопов. На основании этого принципа построена теория рационального каскада для разделения бинарных смесей всевозможными физическими способами.

2. Дана зависимость между эффективным и идеальным коэффициентами обогащения.

3. Получено общее уравнение для определения числа ступеней каскада при любой величине коэффициента разделения.

4. Показан результат действия естественной диффузии на циркуляционный поток. Получено уравнение циркуляционного потока, компенсирующего перенос диффузии.

5. Дано уравнение потока рационального каскада, которое является общим для вычисления потока со ступеней с любой величиной коэффициента разделения и для любого физического метода разделения. Частным случаем этого уравнения при $\varepsilon \ll 1$ является уравнение, полученное Коэном.

6. Разработанная нами теория справедлива для любого значения коэффициента разделения и в одинаковой степени применима для любого метода разделения бинарных смесей и изотопов.

Государственный университет
Одесса

Поступила
4.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Cohen, Nucleonics, 2, 3, 1948; Гудмен, Научные и технические основы ядерной энергетики, т. II, ИИЛ, Москва, 1950.

THE THEORY OF THE CASCADE FOR THE SEPARATION OF BINARY MIXTURES AND ISOTOPES

***O. K. Davtyan** (Odessa)*

Summary

The fundamental principle is given of the rational (or ideal) cascade for the separation of binary mixtures and isotopes. This principle underlies the entire theory of he rational cascade for the separation of binary mixtures by all possible physical methods. A relationship is presented connecting the effective and ideal enrichment coeffiients. A general equation has been derived for determining the number of stages in the ascade at any value for the separation factor. The result of the action of natural diffuion on the flow cycle has been demonstrated. An equation has been proposed for the low cycle compensating the diffusion transfer. An equation for the rational cascade low has been presented. The equation is general, permitting calculation of the flow or each stage with any value of the separation factor, employing any physical method or the separation. A particular case of this equation, when the separation factor is coniderably below unity ($\varepsilon \ll 1$) is Cohen's equation.

The theory we have developed holds for any value of the separation factor and is pplicable equally well to all methods of separation of binary mixtures or isotopes.

АКТИВИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СУЛЬФАТА КАДМИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ХРОМАТОМ КАЛИЯ

Б. Е. Рубинштейн

Хромовая кислота и ее соли, хроматы щелочных металлов являются интереснейшими катализаторами процесса распада перекиси водорода в гомогенной системе, наиболее полно исследованного в работах Е. И. Шпитальского [1] и Н. И. Кобозева [2]. В нейтральной и в слабокислой среде катализ H_2O_2 бихроматом калия происходит по уравнению первого порядка для всех концентраций катализатора. При повышении концентрации водородных ионов на кинетической кривой появляется в конце опыта максимум. Аналогичные явления, как показано автором, наблюдаются при катализе H_2O_2 бихроматом натрия [3]. На сходство катализа перекиси водорода бихроматом калия и бихроматом натрия указывают также близкие по величине значения энергии активации в обоих случаях катализа [3].

Известно, что активность катализатора не является безразличной по отношению к присутствию в системе третьих веществ. Вопрос о том, каким образом эти вещества влияют на активность катализатора в гомогенной системе, является одним из основных вопросов химической кинетики. Поэтому значительный научный интерес представляет подробное исследование влияния различных веществ на каталитическое разложение H_2O_2 хроматами щелочных металлов.

Г. А. Богданов исследовал совместное действие бихромата калия с вольфраматом натрия и бихромата калия с молибденатом натрия, попарно на катализ перекиси водорода при различных начальных концентрациях субстрата [4]. Влияние концентрации катализаторов, а также влияние кислотности среды не изучалось.

А. Робертсоном исследовано влияние солей никеля, кобальта и марганца на гомогенный катализ перекиси водорода бихроматом калия [5]. Применение А. Робертсоном хлористых солей является недостатком работы, так как Cl′, в отличие от SO″, обладает самостоятельным каталитическим действием на разложение перекиси водорода [6].

Автором и Г. А. Богдановым исследовано совместное действие сульфата меди и хромата калия на катализ перекиси водорода в нейтральной и в кислой среде [7].

В настоящей работе проведено исследование активирующего действия сульфата кадмия на катализ перекиси водорода хроматом калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При катализе перекиси водорода хроматами образование и разложение промежуточных соединений сочетаются с изменением окраски системы, описанным Е. И. Шпитальским [1].

После смешивания субстрата с растворами хромата калия и сульфата кадмия в нейтральной среде система приобретает темную, желто-бурую окраску. Спустя некоторое время начинает выделяться кислород. Одновременно раствор светлеет, и к концу опыта восстанавливается первоначальная желтая окраска раствора.

Если концентрации катализаторов достаточно малы, система остается гомогенной в продолжение всего времени опыта. Осадок, выпадающий пр

мешивании субстрата с катализаторами, если концентрации последних с слишком малы,— желтого цвета, постепенно темнеющий с течением времени и принимающий коричневый цвет. Осадок выпадает не сразу после смешивания. В слабокислой среде, при $[H^+] = 0,0005$ *моль/л*, также образуется осадок при взаимодействии субстрата с катализаторами, но при больших концентрациях катализаторов, чем в нейтральной среде. В растворах, кислотность которых превышает 0,0005 *моль/л*, осадок не образуется, и система остается гомогенной при всех исследованных концентрациях катализаторов. Повышение температуры задерживает образование осадка. В опытах при 35° осадок образовывался при более высоких концентрациях хромата калия и сульфата кадмия и через больший промежуток времени после смешивания их с субстратом, чем при 15 и 25°.

При кислотности системы в интервале от $[H^+] = 0,0075$ *моль/л* до $[H^+] = 0,02$ *моль/л* оранжевая окраска смеси катализаторов после смешивания их с субстратом переходит в темно-фиолетовую. Через некоторое время, величина которого зависит от концентрации катализаторов, начинается интенсивное выделение кислорода, сопровождаемое переходом окраски в бурый цвет. Затем окраска системы светлеет и к концу опыта восстанавливается.

Если концентрация ионов водорода в растворе превышает 0,02 *моль/л*, смесь растворов катализаторов с субстратом имеет вначале синий цвет, который через некоторое время также переходит в бурый. Выделение кислорода менее интенсивное, чем при концентрациях, меньших 0,02 *моль/л*. Начальная окраска не восстанавливается; в конце опыта раствор приобретает зеленоватую окраску, указывающую на частичное восстановление шестивалентного хрома в трехвалентный. Чем больше концентрация водородных ионов, тем большая часть шестивалентного хрома восстанавливается. Восстановление происходит по реакции, уравнение которой

$$2K_2CrO_4 + 5H_2SO_4 + 3H_2O_2 = 2KCr(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 8H_2O + 3O_2 \qquad (1)$$

или

$$2CrO_4^{2-} + 10H^+ + 3H_2O_2 = 2Cr^{3+} + 8H_2O + 3O_2.$$

При $[H^+] = 0,03$ *моль/л*, начальной концентрации субстрата 0,2 *моль/л* и концентрации хромата калия, равной 0,00834 *моль/л*, восстановление Cr^{6+} в Cr^{3+} происходит полностью при всех концентрациях сульфата кадмия в течение 3—4 мин. Кислород при этом выделяется частично за счет реакции (1) и частично за счет катализа перекиси водорода.

Ввиду того что в литературе нет сведений о характере самостоятельного действия сульфата кадмия на распад H_2O_2, были проведены испытания для выяснения влияния $CdSO_4$ на распад H_2O_2 в нейтральной и в кислой среде. Испытания проводились при комнатной температуре. Концентрация перекиси водорода определялась титрованием $KMnO_4$ в периодически отбираемых пробах: через 1 час; 3 часа; 30 час.; 54 часа и через 9 сут. На основе проведенных испытаний установлено, что сульфат кадмия в нейтральном и в кислом растворах перекиси водорода каталитически неактивен.

Исследование активирующего действия сульфата кадмия на катализ H_2O_2 хроматом калия проводилось обычным газометрическим методом в водяном термостате. Растворы приготовлялись на бидестиллате из химически чистых реактивов отечественного производства в случае сульфата кадмия, перекиси водорода и серной кислоты и «ч. д. а» в случае хромата калия, очищенного повторной кристаллизацией.

Раствор сульфата кадмия смешивался с нейтральным либо подкисленным серной кислотой раствором субстрата в газометрической колбе, и после наступления температурного равновесия в колбу вводился катализатор — хромат калия.

Общий объем реакционной смеси равнялся во всех случаях 24 *мл*, из которых 20 *мл* раствора субстрата и по 2 *мл* растворов сульфата кадмия и хромата калия.

Исследование совместного действия хромата калия и сульфата кадмия на каталитическое разложение H_2O_2 в нейтральной среде

Опыты проводились с растворами хромата калия, в дальнейшем называемого катализатором, концентрация которого изменялась в интервале от 0,00167 до 0,0417 *моль/л*. Интервал концентраций сульфата кадмия, в дальнейшем называемого активатором, равнялся от 0,0417 до 0,000417 *моль/л*. Опыты проводились при четырех температурах: 15, 25, 35 и 45°.

Из полученных кинетических кривых установлено, что изменение скорости распада H_2O_2 в условиях настоящего исследования происходит по кривым, порядок которых выше первого, и колеблется в различных опытах от 1,2 до 1,6, причем порядок реакции во время опыта не сохраняется. Как правило, с понижением наличной концентрации субстрата по мере протекания опыта порядок реакции понижается, приближаясь к первому порядку при малых концентрациях субстрата.

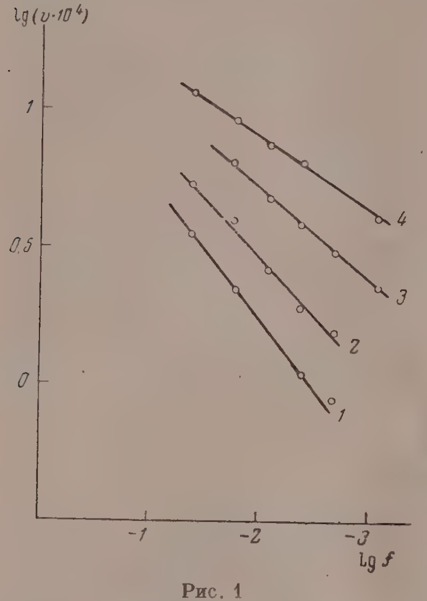


Рис. 1

Порядок реакции распада перекиси водорода определялся по формуле

$$n = \frac{\lg (v_1 / v_2)}{\lg (c_1 / c_2)}, \quad (2)$$

где n — порядок реакции; v_1 и v_2 — скорости реакции распада перекиси водорода; c_1 и c_2 — соответствующие наличные концентрации субстрата.

Выделение кислорода начинается не сразу после введения катализатора в газометрическую колбу. Проходит некоторый индукционный период, величина которого зависит от температуры опыта и от концентраций катализатора и активатора.

Кинетические кривые серии опытов, проведенных при 35° с одинаковой во всех случаях концентрацией катализатора, равной 0,00167 *моль/л*, и с различными концентрациями активатора, равными 0,000417; 0,000834; 0,0041.. 0,00834 и 0,0167 *моль/л*, начинаются с максимума. Расположение кривых с несомненностью устанавливает активирующее действие сульфата кадмия на катализ H_2O_2 хроматом калия в нейтральном растворе. Аналогичная картина катализа наблюдалась и в других сериях опытов, проведенных при иных температурах и при иных значениях концентрации катализатора. С повышением концентрации активатора во всех случаях наблюдается увеличение скорости катализа. Однако зависимость между скоростью катализа и концентрацией активатора не является прямой пропорциональностью. Увеличению концентрации активатора в 40 раз соответствует возрастание скорости катализа лишь в 5 раз. Также отсутствует прямая пропорциональность между скоростью катализа и концентрацией катализатора. При увеличении концентрации катализатора в 5 раз, от 0,00167 до 0,00834 *моль/л* и от 0,00834 до 0,0417 *моль/л*, скорость катализа в различных случаях (различные концентрации активатора) увеличивалась в 1,6—2,1 раза.

Для количественной характеристики различных кинетических кривых сравнивались скорости катализа, соответствующие одной и той же наличной концентрации субстрата, равной 0,1 *моль/л*, так как определение константы скорости реакции затруднялось тем, что порядок реакции был различным не только в различных сравниваемых опытах, но и изменялся также в течение одного и того же опыта.

На рис. 1 представлена зависимость скорости катализа v, вычисленной таким способом, от концентрации активатора f, в координатах $\lg(v \cdot 10^4)-\lg f$. Кривые *1—4* рис. 1 соответствуют различным температурам опыта: 15, 25, 35 и 45°. Концентрация катализатора во всех опытах была одинаковой и равнялась 0,00167 *моль/л*.

Расположение экспериментальных точек на прямых линиях подтверждает применимость предложенной автором формулы [3].

$$K = \alpha \cdot f^{\beta}, \qquad (3)$$

Таблица 1

T°, C	lg α	β
15	0,24	0,51
25	0,31	0,42
35	0,37	0,32
45	0,43	0,26

где f — концентрация катализатора или активатора ; α и β — не зависящие от концентраций коэффициенты.

По причинам, которые указаны выше, в наших исследованиях константа скорости реакции K заменена скоростью катализа при $c_{H_2O_2} = 0,1$ *моль/л*.

Из расположения кривых на рис. 1 можно вычислить коэффициенты α и β при различных температурах. В табл. 1 приведены значения коэффициентов α и β уравнения зависимости скорости катализа от концентрации активатора для различных температур при постоянном значении концентрации катализатора, равной 0,00167 *моль/л*.

Как видно из табл. 1, с повышением температуры коэффициент α увеличивается, а коэффициент β уменьшается — закономерность, впервые установленная автором в работе [3].

Подставляя формулу (3) в уравнение Аррениуса для энергии активации, получаем

$$E = 4{,}574\, T^2 \frac{\partial \lg \alpha}{\partial T} + 4{,}574\, T^2 \lg f \frac{\partial \beta}{\partial T}. \qquad (4)$$

Для вычисления $\partial \lg\alpha/\partial T$ и $\partial\beta/T$ данные табл. 1 изображены графически в координатах $\lg \alpha - T$ и $\beta - T$. Прямолинейное расположение точек в обоих случаях показывает, что в интервале исследованных температур $\partial \lg\alpha/\partial T$ и $\partial\beta/\partial T$ не зависят от температуры. Их значения оказались равными

$$\frac{\partial \lg \alpha}{\partial T} = 0{,}0064; \qquad \frac{\partial \beta}{\partial T} = -0{,}0085.$$

После подстановки в уравнение (4) получаем формулу зависимости энергии активации катализа H_2O_2 хроматом калия ($f_{K_2CrO_4} = 0{,}00167$ *моль/л* от концентрации активатора для 25°)

$$E = 2{,}58 - 3{,}47 \lg f, \qquad (5)$$

где f — концентрация активатора. С повышением концентрации активатора энергия активации уменьшается.

В табл. 2 сравниваются значения энергии активации E_1, полученные подстановкой скоростей реакции распада H_2O_2 при различных температурах в уравнение Аррениуса, со значениями энергии активации E_2, полученными при помощи уравнения (5). Концентрация катализатора во всех случаях равна 0,00167 *моль/л*.

Энергия активации — в *ккал/моль*.

Аналогичные вычисления проделаны для катализа перекиси водорода хроматом калия большой концентрации, равной 0,00834 *моль/л*. Полученное уравнение зависимости энергии активации от концентрации активатора имеет следующий вид

$$E = 8{,}2 - 2{,}1 \lg f. \qquad (6)$$

Как видно из уравнения (6), с повышением концентрации катализатора влияние активатора на энергию активации уменьшается.

Таблица 2

f	0,00834	0,00208	0,00417	0,00834	0,0167	0,0417
E_1	11,3	10,7	10,8	9,9	8,7	7,3
E_2	13,2	11,9	10,8	9,8	8,8	7,4

Если концентрации катализатора и активатора являются достаточно малыми, система остается гомогенной в продолжение всего времени опыта. При таком повышении концентраций, при котором произведение концентраций катализатора и активатора превышает некоторую величину,

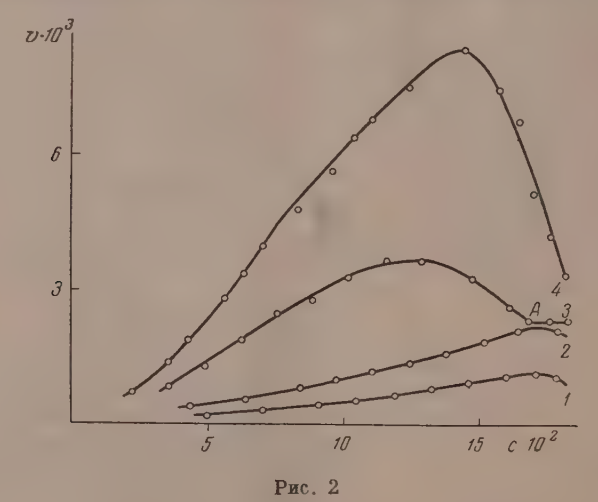


Рис. 2

равную при 25° приблизительно $3 \cdot 10^{-4}$, катализ производится осадком, который выпадает в этих случаях.

На рис. 2 кривые *1* — *4* соответствуют различным концентрациям катализатора, равным 0,00167; 0,00834; 0,204 и 0,0417 *моль/л*. Концентрация активатора во всех опытах одинакова и равна 0,0417 *моль/л*. Опыты проводились при 25°. Кривые *1* и *2* соответствуют гомогенному катализу, кривые *3* и *4* — гетерогенному катализу. При концентрации катализатора 0,0204 *моль/л* осадок появляется не сразу после введения катализатора в реакционную смесь, а через некоторое время, равное приблизительно 10 мин. В соответствии с этим на кинетической кривой появляется перелом в точке *A*.

Влияние начальной концентрации субстрата. Для исследования влияния начальной концентрации субстрата на

зучаемый случай катализа в нейтральной среде была проведена серия пытов с различными начальными концентрациями субстрата 0,12; 0,18 0,30 *моль/л*. Опыты проводились при 35° с концентрацией катализатора ,00834 *моль/л* и концентрацией активатора 0,00167 *моль/л*. В основной асти кривые полностью совпадают.

Независимость катализа от начальной концентрации субстрата являетя одним из признаков обратимости катализа.

Исследование совместного действия хромата калия и сульфата кадмия на катализ H_2O_2 в кислой среде

Для исследования активирующего действия сульфата кадмия на каализ перекиси водорода хроматом калия в кислой среде были проведены ерии опытов с различными концентрациями активатора и с различными

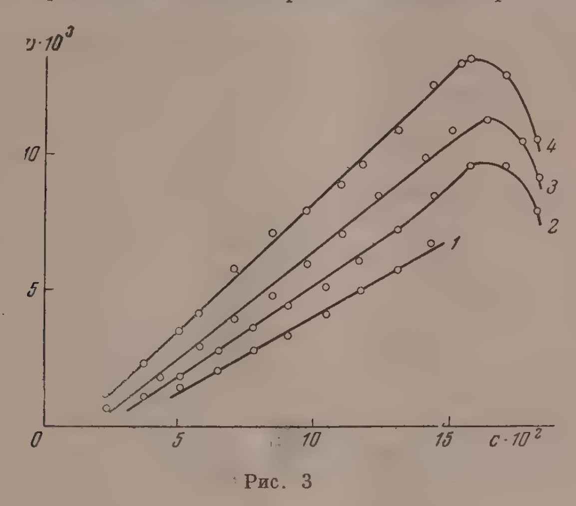


Рис. 3

онцентрациями водородных ионов при температурах 15 и 25°. Концентация катализатора во всех опытах была одинаковой и равнялась ,00834 *моль/л*.

Кислотность среды существенным образом влияет не только на скорость атализа, но и на самый характер кинетических кривых. В соответствии влиянием концентрации водородных ионов на характер катализа интерал исследованных концентраций $[H^+]$ можно разбить на три части:

1) $[H^+] \leqslant 0{,}0075$ *моль/л*,

2) $0{,}0075$ *моль/л* $< [H^+] \leqslant 0{,}02$ *моль/л* и,

3) $[H^+] > 0{,}02$ *моль/л*.

К о н ц е н т р а ц и я и о н о в в о д о р о д а $< 0{,}0075$ *моль/л*. Добавение кислоты к реакционной смеси вызывает понижение порядка еакции. Уже при $[H^+] = 0{,}002$ *моль/л* катализ происходит по уравнению ервого порядка при всех концентрациях активатора. На рис. 3 редставлены результаты серии опытов при $[H^+] = 0{,}005$ *моль/л*. Кривые — *4* соответствуют различным концентрациям активатора, равным 0; ,00208; 0,00834 и 0,0417 *моль/л*. Опыты проводились при 25°. Кривые меют в начальной стадии катализа максимум и далее идут по уравнеию первого порядка.

Расположение кривых рис. 3 показывает, что активирующее действие ульфата кадмия на катализ имеет место и в кислой среде. Однако с повы-

шением концентрации ионов водорода активирующее действие сульфата кадмия на катализ H_2O_2 хроматом калия уменьшается и становится менее значительным, чем при катализе в нейтральной среде.

Таблица 3

Влияние $[H^+]$ на активирующее действие сульфата кадмия

f_{CdSO_4} \ $[H^+]$	0,001	0,003	0,005	0,0075
0,00208	1,5	1,43	1,29	1,03
0,00834	2,94	2,0	1,6	1,1
0,0417	5,1	2,85	1,96	1,2

В табл. 3 приведены данные, подтверждающие указанную закономерность. Эти величины представляют отношение скоростей катализа при совместном действии катализатора и активатора к скорости катализа под действием одного катализатора. Опыты проводились при 25°. Для всех концентраций активатора имеет место повышение скорости катализа, которое возрастает с повышением концентрации активатора и понижается с увеличением концентрации ионов водорода.

Таблица 4

Влияние $[H^+]$ на коэффициенты α и β

$[H^+]$	0,001	0,003	0,005	0,0075
$\lg \alpha$	1,98	2,06	2,12	2,15
β	0,41	0,26	0,16	0,055

Если нанести зависимость скорости катализа от концентрации активатора в координатах $\lg (v \cdot 10^4)$ и $\lg f$, то экспериментальные точки так же, как и при катализе в нейтральной среде, располагаются на прямой линии. Прямолинейное расположение экспериментальных точек доказывает применимость формулы (3) для катализа не только в нейтральной, но и в кислой среде.

Вычислены значения коэффициентов α и β, приведенные в табл. 4.

С увеличением концентрации ионов водорода коэффициент α увеличивается, а коэффициент β уменьшается.

Для кислотности, измеряемой $[H^+] = 0{,}0075$ *моль/л*, проведены опыты при 15° и вычислены коэффициенты α и β при этой температуре. Они оказались равными: $\lg\alpha = 1{,}75$; $\beta = 0{,}055$.

Независимость коэффициента β от температуры при катализе в кислой среде имеет своим следствием независимость энергии активации от концентрации активатора при катализе в этих условиях. После подстановки в (4)

$$\frac{\Delta \lg \alpha}{\Delta T} = \frac{2{,}15-1{,}75}{10} = 0{,}04 \text{ и } \frac{\Delta\beta}{\Delta T} = \frac{0{,}055-0{,}055}{10} = 0$$

энергия активации катализа H_2O_2 хроматом калия при $[H^+] = 0{,}0075$ *моль/л* и при температуре 25° оказалась равной 16,3 *ккал/моль*.

Аналогичные опыты были проведены по катализу в среде $[H^+] = 0{,}001$ *моль/л*. Вычисленная энергия активации для этой кислотности равна 4,9 *ккал/моль*. С повышением концентрации ионов водорода энергия активации H_2O_2 хроматом калия увеличивается.

Для проверки полученных результатов были вычислены энергии активации при помощи уравнения Аррениуса. Полученные значения приведены в табл. 5.

Данные табл. 5 подтверждают правильность выводов о влиянии концентрации ионов водорода на энергию активации и о независимости энергии активации от концентрации активатора при катализе в кислой среде.

Таблица 5

f_{CdSO_4}	0	0,00208	0,00834	0,0417
E при $[H^+] = 0{,}001$	5,6	5,9		5,3
E при $[H^+] = 0{,}0075$	15	14	14,5	14,9

Влияние начальной концентрации субстрата. На рис. 4 представлены результаты серии опытов при трех различных начальных концентрациях субстрата: 0,12; 0,2 и 0,3 *моль/л* (кривые *1—3* соответственно). Кривые различаются обозначением экспериментальных точек. Опыты проводились с одинаковыми концентрациями активатора и ионов водорода, равными 0,0417 и 0,001 *моль/л* соответственно. Температура опытов 25°. За исключением начальной стадии катализа кривые полностью совпадают. Катализ в кислой среде, в пределах указанных концентраций ионов водорода, не зависит от начальной концентрации субстрата.

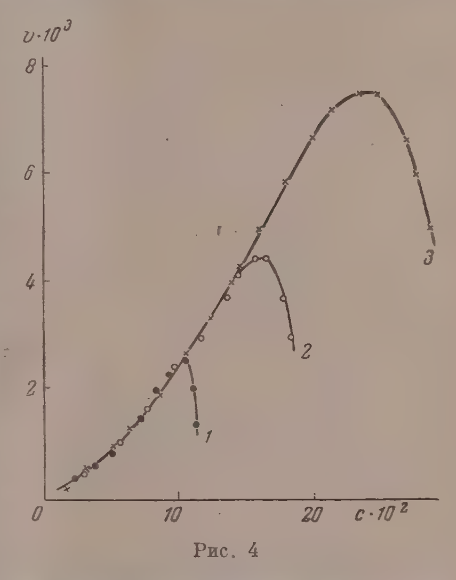


Рис. 4

Влияние повторного действия катализатора. В опытах по исследованию влияния повторного действия катализатора совместно с активатором субстрат в количестве 0,5 *мл* 30% H_2O_2 вводился в смесь растворов катализатора и активатора. После полного разложения перекиси водорода в реакционную смесь повторно вводилась вторая порция такого же количества субстрата. Разведение, которое при этом происходило, и соответствующие уменьшения концентраций в реакционной смеси не принимались во внимание, так как величина их не превышала 2% в каждом случае повторного действия катализатора. Опыты проводились при 25°. Концентрация активатора и концентрация ионов водорода во всех опытах были одинаковыми и равнялись 0,00834 и 0,004 *моль/л* соответственно. Совпадение кривых показывает, что катализ в кислой среде не зависит от повторного действия катализатора. Опыты по исследованию повторного действия катализатора, а также опыты по исследованию влияния на катализ начальной концентрации субстрата показывают, что в кислой среде в пределах кислотности, не превышающей $[H^+] = 0{,}0075$ *моль/л*, катализ H_2O_2 под совместным действием хромата калия и сульфата кадмия является обратимым.

Катализ в среде, кислотность которой изменяется в пределах от $[H^+] = 0{,}0075$ до $[H^+] = 0{,}02$ *моль/л*. При катализе перекиси водорода в среде, кислотность которой превышает $[H^+] = 0{,}0075$ *моль/л*, на кинетических кривых, при всех значениях концент-

рации активатора от $f_{CdSO_4} = 0$ до $f_{CdSO_4} = 0{,}0417$ *моль/л* появляется максимум в конце опыта.

На рис. 5 представлены результаты серии из трех опытов, проведенных при 25° и при $[H^+] = 0{,}02$ *моль/л* с различными концентрациями

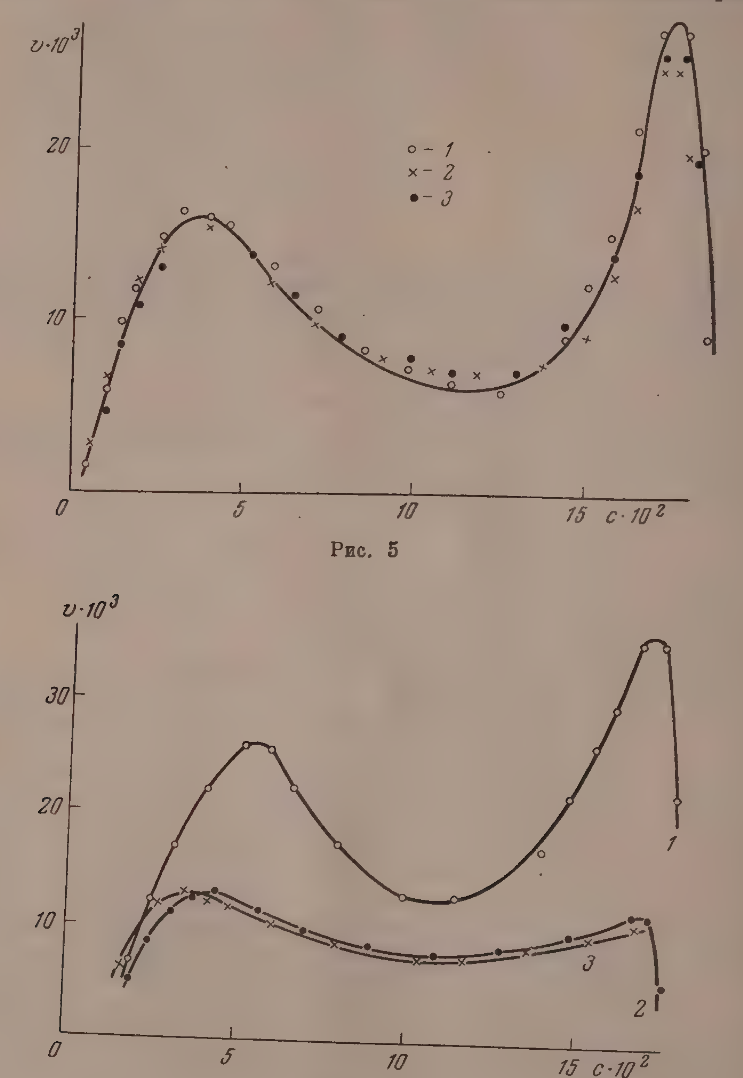


Рис. 5

Рис. 6

активатора, равными: 0; 0,00834 и 0,0417 *моль/л*. На всех кривых имеются два максимума—в начале и в конце опыта. Кривые практически совпадают и на рис. 5 различаются обозначением эспериментальных точек. Совпадение кривых рис. 5 показывает, что при высоких концентрациях ионов водорода сульфат кадмия практически не влияет на катализ перекиси водорода хроматом калия.

Повторное действие катализатора в указанном интервале $[H^+]$ показано на рис. 6. Кривая *1* рис. 6 соответствует первому опыту, кривые

2 и *3* — повторным. Скорости катализа в первом опыте выше, чем в повторных; кривые повторных опытов практически совпадают. Такое расположение кривых при испытании повторного действия катализатора объясняется восстановительным действием перекиси водорода в процессе катализа в кислой среде, в результате чего Cr^{6+} частично переходит в каталитически неактивный Cr^{3+}. Уменьшением концентрации катализатора Cr^{6+} и объясняется понижение скорости катализа, которое наблюдается в повторных опытах. Как показал Е. И. Шпитальский [8], восстановление происходит в самом начале первого опыта. Устанавливается равновесие

$$Cr^{6+} \rightleftarrows Cr^{3+}, \quad (7)$$

которое не смещается при добавлении перекиси водорода. Поэтому при повторных опытах концентрация Cr^{6+} остается постоянной, и кривые

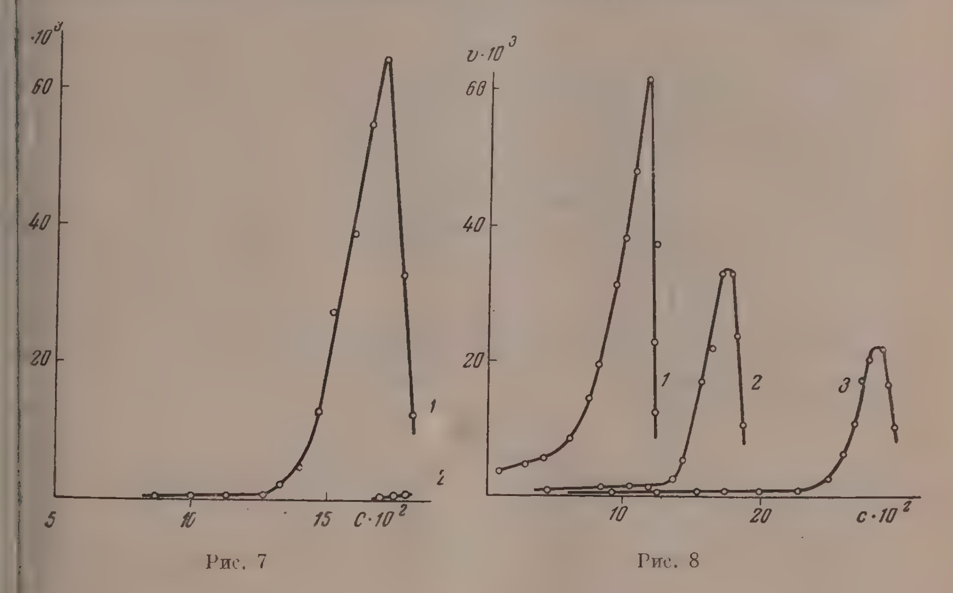


Рис. 7

Рис. 8

повторных опытов совпадают. Некоторое снижение скоростей катализа кривой *3* по сравнению со скоростями катализа кривой *2* объясняется небольшими разбавлениями раствора при введении субстрата.

Катализ в среде, кислотность которой превышает $[H^+] = 0{,}02$ *моль/л*. Кинетическая кривая опыта, проведенного при $[H^+] = 0{,}03$ *моль/л*, представлена на рис. 7 (кривая *1*). Опыт проведен при 25° и при концентрации сульфата кадмия, равной 0,00834 *моль/л*.

Как известно, при больших $[H^+]$ происходит восстановление Cr^{6+} в Cr^{3+} перекисью водорода по реакции (1). Поэтому в самом начале опыта происходит интенсивное выделение кислорода, соответствующее начальному участку кривой рис. 7. В результате полного восстановления Cr^{6+} катализ практически прекращается, что находит свое отражение во второй части кривой. Поэтому при повторном введении субстрата в реакционную смесь катализа не происходит.

На рис. 7 кривая *1* соответствует первому опыту, а кривая *2* — повторному. Расположение кривых рис. 7 подтверждает необратимый переход Cr^{6+} в неактивный Cr^{3+} в кислой среде, в которой $[H^+] = 0{,}03$ *моль/л*. Исследования показывают, что после прекращения выделения кислорода в первом опыте в реакционной смеси остается неразложившаяся перекись

водорода, которая в условиях перехода Cr^{6+} в Cr^{3+} не катализируется. Опыты, соответствующие рис. 7, проведены при 25° и при концентрации сульфата кадмия, равной 0,00834 *моль/л*.

При $[H^+] = 0{,}03$ *моль/л* характер кинетических кривых зависит от начальной концентрации перекиси водорода. На рис. 8 изображены кривые опытов, проведенных при 25° и $f_{CdSO_4} = 0{,}00208$ *моль/л*. Кривые соответствуют различным начальным концентрациям H_2O_2: кривая *1* — при $c_0^{H_2O_2} = 0{,}13$; кривая *2* — при $c_0^{H_2O_2} = 0{,}2$ и кривая *3* — при $c_0^{H_2O_2} = 0{,}3$ *моль/л*. Расположение кривых показывает, что величина максимума скорости в начале опыта обратно пропорциональна начальной концентрации перекиси водорода.

Благодарю Г. А. Богданова, оказавшего мне большую помощь при выполнении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Сульфат кадмия, не обладающий самостоятельным каталитическим действием на распад H_2O_2 в нейтральной и кислой среде, активирует катализ H_2O_2 хроматом калия.

2. Активирующее действие сульфата кадмия понижается с увеличением концентрации водородных ионов и практически прекращается в среде, в которой $[H^+]$ превышает 0,0075 *моль/л*.

3. Активирующее действие сульфата кадмия зависит от концентрации активатора. Зависимость эта выражается предложенным автором уравнением (3). Коэффициенты уравнения (3) зависят от температуры и от концентрации водородных ионов.

4. Энергия активации катализа в нейтральной и кислой средах, подсчитанные по уравнению (4), практически совпадают с величинами энергий активации, полученных при помощи уравнения Аррениуса. Энергия активации понижается с возрастанием концентрации активатора и повышается с возрастанием $[H^+]$.

5. В нейтральной среде, а также в кислой среде, в которой $[H^+] = 0{,}0075$ *моль/л*, катализ является обратимым. Кинетические кривые, полученные в этих условиях, имеют в начальной стадии катализа максимум.

6. При $[H^+]$ в интервале от 0,0075 до 0,02 *моль/л* происходит частичное восстановление Cr^{6+} в Cr^{3+}, между которыми устанавливается равновесие. На кинетических кривых в этих условиях появляется еще один максимум в конце опыта.

7. При $[H^+]$ 0,02 *моль/л* происходит полное восстановление Cr^{6+} в Cr^{3+}, и катализ прекращается.

Поступила
2.XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Шпитальский, ЖРФ-ХО, часть хим., 42, 1085, 1910; Е. И. Шпитальский, Zs. anorg.Chem., 53, 184, 1907, 69, 179, 1911.
2. Н. И. Кобозев и Э. Е. Гольбрайх, Журн. физ. химии, 14, 1550, 1940.
3. Б. Е. Рубинштейн, Журн. физ. химии, 30, 2039, 1956.
4. Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, 25, 323, 1951.
5. A. Robertson, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2072, 1926; 49, 1630, 1927.
6. E. Budge, Jour. Amer. Chem. Soc., 54, 1769, 1932.
7. Б. Е. Рубинштейн и Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, 30, 1473, 1956.
8. Е. И. Шпитальский, Zs. anorg. Chem., 56, 72, 1908.

THE ACTIVATING EFFECT OF CADMIUM SULFATE IN THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE BY POTTASIUM CROMATE

B. E. Rubinshtein

Summary

Cadmium ions accelerate the catalysis of H_2O_2 by potassium chromate. The dependence of the activating effect of cadmium sulfate on its concentration can be expressed by the equation:

$$V = \alpha f^{\beta}, \tag{1}$$

where α and β are coefficients. The value of α increases and that of β diminishes with increasing temperature. The coefficients are also affected in like manner by increase in the hydrogen ion concentration. The activating effect of the cadmium sulfate is lower in acid than in neutral medium. At $[H^+] > 0.0075$ mole/liter, the cadmium ions lose their activating capacity, the β coefficient becoming zero and the potassium chromate catalysis of H_2O_2 becoming no longer dependent on the concentration of the activator.

In neutral and acid media in which the hydrogen ion concentration does not exceed 0.0075 mole/liter the order of the rate curves fluctuates within the limits of 1 to 1.6. At such H^+ concentrations for all catalyst and activator concentrations studied the catalysis is reversible.

At $[H^+]$ exceeding 0.0075 but less than 0.02 mole/liter a partial reduction of the hexavalent to the trivalent chromium takes place due to reaction between the catalyst and the substrate. The catalyst concentration is lowered and the catalysis becomes partially irreversible. Towards the completion of the reaction a second maximum appears on the rate curves.

On substituting formula (1) in the Arrehenius equation an expression is obtained for the relation between the activation energy of the catalytic reaction and the concentration of the cadmium sulfate activator

$$E = a - b \cdot \lg f, \tag{2}$$

the coefficients a and b varying with the potassium chromate and the hydrogen ion concentrations. With increase in concentration of the catalyst the value of b diminishes. The activation energy of the catalytic reaction in neutral and acid media calculated according to formula (2) practically coincides with the values obtained from the Arrhenius equation.

ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ И ИХ НЕУЗЛОВЫХ СЕЧЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ ПРАВИЛА О СОПРИКАСАЮЩИХСЯ ОБЛАСТЯХ РАЗДЕЛЕНИЯ. II

Л. С. Палатник и А. И. Ландау

В предыдущей статье [1] мы провели топологическое исследовани одно-, двух- и трехмерных диаграмм равновесия и неузловых сечений при помощи правила о соприкасающихся областях разделения [2—4].

В работе [1] было выяснено, что при топологическом анализе можно не делать различия между диаграммами равновесия и неузловыми сечениями диаграмм равновесия. Этим мы воспользуемся и в настоящей работе и будем в дальнейшем пользоваться словами «диаграмма равновесия» как для обозначения собственно диаграмм равновесия, так и их неузловых сечений (исключая отдельные случаи, которые будут каждый раз оговариваться особо). Соответственно с этим под величиной R мы будем понимат размерность собственно диаграммы равновесия или размерность данного неузлового сечения — безразлично (ср. [1]). Тем самым величина R может быть одинаковой для систем с разным числом компонент, и обратно.

В работе [1] были получены основные закономерности построения одно-, двух- и трехмерных диаграмм равновесия. Выявленная нами система перехода от одномерных диаграмм равновесия к двухмерным и от двух- к трехмерным позволяет провести обобщение полученных результатов на случай многомерных диаграмм равновесия, например R-мерных.

МНОГОМЕРНЫЕ ДИАГРАММЫ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим прежде всего окрестность точки в графе (или комплекс [5, 6]) R-мерной диаграммы равновесия [1]. Мы видели, что в случае одно-, двух- и трехмерных диаграмм равновесия точки на них образуются одной точкой, пересечением двух прямых и пересечением трех плоскостей соответственно. В случае R-мерной диаграммы равновесия точка на ней образуется R пересекающимися $(R-1)$-мерными гиперплоскостями (во всяком случае окрестность точки в графе данной диаграммы равновесия топологически эквивалента такому пересечению). Зная это мы можем определить, сколько в такой фигуре будет областей разделения, сколько будет линий, исходящих из центральной точки сколько будет поверхностей (плоскостей) двух измерений, сколько будет трехмерных гиперповерхностей (гиперплоскостей) и т. д. до $(R-1)$-мерных гиперповерхностей включительно*.

Легко убедиться, что имеет место следующая формула

$$X_i^0 = 2^i C_{\mathrm{R}}^i, \qquad (1)$$

где X_i^0 представляет собой число элементов i-го измерения в рассматриваемой фигуре. Для $i = 0$ имеем, согласно формуле $X_0^0 = 1$, что и соответ

* Пересекаясь между собой, три плоскости в трехмерном пространстве образуют 12 отдельных четвертей плоскостей, исходящих из центральной точки. Подобным же образом R пересекающихся между собой $(R-1)$-мерных гиперплоскостей образуют значительно большее, чем R, число отдельных $(R-1)$-мерных гиперплоскостей, исходящих из центральной точки.

ствует одной центральной точке; для $i = R$ имеем, согласно формуле (1), $\chi_R^0 = 2^R$, что дает число R-мерных элементов в рассматриваемой фигуре, т. е. число областей разделения. Таким образом, в R-мерной диаграмме равновесия через одну точку может граничить попарно 2^R областей разделения.

С другой стороны, каждой отдельной области разделения принадлежит в рассматриваемой фигуре* $C_R^0 = 1$ — одна точка (это центральная точка, принадлежащая всем областям разделения данной фигуры), $C_R^1 = R$ — линий, C_R^2 — двухмерных поверхностей (плоскостей) и т. д., C_R^i — i-мерных гиперповерхностей (гиперплоскостей) и т. д., $C_R^R = 1$ — один R-мерный элемент, совпадающий с самой областью разделения.

Размещение фаз по области разделения исследуемой фигуры происходит следующим образом. Имеется область разделения, в которой содержится наименьшее число, например, λ фаз. Состав этой области разделения $(\alpha_1 + \ldots + \alpha_\lambda)$ служит ядром для всех областей разделения данной фигуры. Далее имеется область разделения с наибольшим числом растворов, равным $\lambda + R$. Ее состав $\alpha_1 + \ldots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \ldots + \alpha_{\lambda+R}$. Если отбросить ядро во всех областях разделения, то получим $C_R^R = 1$ — одну область разделения с составом $(\alpha_{\lambda+1} + \ldots + \alpha_{\lambda+R})$, представляющим собой сочетание из R фаз $\alpha_{\lambda+1}, \ldots, \alpha_{\lambda+R}$ по R фаз. Далее, мы получим $C_R^{R-1} = R$ областей разделения с составами, представляющими собой различные сочетания из R фаз $\alpha_{\lambda+1}, \ldots, \alpha_{\lambda+R}$ по $(R-1)$-й фазе и т. д. Получим C_R^i областей разделения с составами, представляющими собой различные сочетания из R фаз $\alpha_{\lambda+1}, \ldots, \alpha_{\lambda+R}$ по i фаз и т. д. Получим $C_R^1 = R$ областей разделения с составами $(\alpha_{\lambda+1}, \ldots, \alpha_{\lambda+R})$, представляющими собой сочетания из упомянутых R фаз по одной фазе. Получим, наконец, $C_R^0 = 1$ — одну область разделения, в которой не будет находиться ни одной из указанных выше фаз, что можно рассматривать как нулевое сочетание из них.

Рассмотренная нами фигура относилась к тому случаю, когда в R-мерной диаграмме равновесия какие-либо области разделения граничат между собой через точку. Случай же, когда в R-мерной диаграмме равновесия какие-либо области разделения граничат между собой через линию, совершенно аналогичен случаю, когда в $(R - 1)$-мерной диаграмме равновесия те же области разделения граничили бы между собой через точку. Вообще, случай, когда в R-мерной диаграмме равновесия какие-либо области разделения граничат между собой через m-мерный геометрический элемент (m-мерную гиперповерхность; $m \leqslant R - 1$), совершенно аналогичен случаю, когда в $(R - m)$-мерной диаграмме равновесия те же самые области разделения граничат между собой через точку. В $(R - m)$-мерной диаграмме равновесия последнему случаю соответствует, как мы уже знаем, фигура, топологически эквивалентная $R - m$ пересекающимся $(R - m - 1)$-мерным гиперповерхностям (гиперплоскостям). При переходе от $(R - m)$-мерной диаграммы равновесия к R-мерной все геометрические элементы указанной фигуры приобретают дополнительные m измерений; центральная точка превращается в центральную m-мерную гиперповерхность; линии, исходящие из центральной точки, превращаются в $(m + 1)$-мерные гиперповерхности и т. д. $(R - m)$-мерные области

---

* Речь идет о тех геометрических элементах, которые одновременно принадлежат данной области разделения и данной рассматриваемой нами элементарной фигуре образованной R пересекающимися $(R-1)$-мерными гиперплоскостями). Очевидно, что полное число геометрических элементов, принадлежащих каждой из указанных областей разделения, может быть, во-первых, значительно большим и, во-вторых, различным для разных областей разделения и зависит от числа элементарных фигур, в которых одновременно участвует данная область разделения.

разделения становятся R-мерными. Очевидно, имеет место следующая формула :

$$X_i^m = 2^{i-m} C_{R-m}^{i-m},\ 0 \leqslant m \leqslant R-1, \tag{2}$$

где X_i^m представляет собой число элементов i-го измерения в фигуре, соответствующей областям разделения, граничащим в R-мерной диаграмме равновесия через m-мерную гиперповерхность. В частном случае при $m=0$ формула (2) переходит в формулу (1).

Величина X_R^m равна числу R-мерных элементов в рассматриваемой фигуре, т. е. равна числу самих областей разделения, граничащих попарно между собой через m-мерную гиперповерхность. Как видим, эта величина равна 2^{R-m}. Таким образом, через m-мерный элемент в R-мерной диаграмме равновесия могут граничить попарно между собой 2^{R-m} областей разделения. В частном случае при $m = R-1$ мы имеем: $X_R^{R-1} = 2$ и $X_{R-1}^{R-1} = 1$ — через одну $(R=1)$-мерную гиперповерхность в R-мерной диаграмме равновесия граничат всегда две области разделения.

Таким же образом мы можем узнать для случая, когда области разделения граничат в R-мерной диаграмме равновесия через m-мерную гиперповерхность, сколько соответствует в рассматриваемой фигуре каждой из этих областей разделения геометрических элементов различных размерностей. Очевидно, имеет место формула

$$u_i^m = C_{R-m}^{i-m},\ 0 \leqslant m \leqslant R-1, \tag{3}$$

где u_i^m представляет собой число i-мерных элементов, принадлежащих одной области разделения в исследуемой фигуре. Формула (3) обобщает уже рассмотренный нами выше случай при $m=0$.

Распределение фаз по областям разделения в фигуре, соответствующей случаю, когда данные области разделения граничат в R-мерной диаграмме равновесия через m-мерную гиперповерхность, точно такое же, каким оно должно быть в фигуре, соответствующей случаю когда те же самые области разделения граничат в $(R-m)$-мерной диаграмме равновесия через точку. Ввиду того что распределение фаз в последней фигуре было уже рассмотрено нами выше в общем виде, мы не будем подробно на нем останавливаться. Напомним только, что имеется область разделения с наименьшим числом фаз (например, λ фаз), состав которой $\alpha_1 + \ldots + \alpha_\lambda$ служит ядром для всех областей разделений рассматриваемой фигуры. Имеется также область разделения с наибольшим числом фаз, равным $\lambda + R - m$ (ее состав $\alpha_1 + \ldots + \alpha_\lambda + \alpha_{\lambda+1} + \ldots + \alpha_{\lambda+R-m}$). Состав остальных областей разделения включает в себя указанное ядро, и, кроме того, различные сочетания из фаз $\alpha_{\lambda+1}, \alpha_{\lambda+2}, \ldots, \alpha_{\lambda+R-m}$ по $R-m-1$, по $R-m-2$ и т. д. до сочетаний по одной фазе включительно.

Кроме рассмотренных нами фигур в R-мерном пространстве диаграммы равновесия возможно представить себе и другие геометрические фигуры с соответствующим размещением фаз в области разделения, которы удовлетворяли бы правилу о соприкасающихся областях разделения. Н на реальных диаграммах равновесия многокомпонентных систем осуществляются, по-видимому, лишь рассмотренные нами выше случаи геометрических фигур, в чем можно убедиться, исследуя различные двух и трехмерные сечения реальных диаграмм равновесия. Зная заранее, какую структуру имеет та или иная фигура, та или иная диаграмма равновесия в многомерном пространстве, можно зачастую предсказать, какой ви примет то или иное ее двух- или трехмерное сечение. Сравнива потом полученное на основании опыта сечения с предсказанным, мы можем удостовериться в том, что правильно определили вид многомерно фигуры, многомерной диаграммы равновесия.

В заключение настоящего раздела отметим следующее. Мы рассмотрели при помощи правила о соприкасающихся областях разделения топологическую структуру окрестностей точек, линий, поверхностей и тому подобных геометрических элементов, из которых слагаются графы многомерных диаграмм равновесия, также выяснили распределение фаз по областям разделения в окрестностях этих элементов. Тем самым, очевидно, была выяснена и общая принципиальная структура гра́фов многомерных диаграмм равновесия в целом. При этом нам удалось показать, что обычно для реальных диаграмм равновесия, какими бы последние ни были и каким бы системам они ни принадлежали, имеет место следующее правило: окрестность точки в R-мерной диаграмме равновесия всегда топологически эквивалентна R пересекающимся $(R-1)$-мерным гиперплоскостям, окрестность линий всегда топологически эквивалентна $R-1$ пересекающимся $(R-1)$-мерным гиперплоскостям и т. д., окрестность m-мерного геометрического элемента в гра́фе R-мерной диаграмме равновесия всегда топологически эквивалентна $R-m$ пересекающимся $(R-1)$-мерным гиперплоскостям и т. д. Таким образом, подтверждается следующая мысль Н. С. Курнакова: «Диаграммы состав — свойство с равным числом измерений (независимых переменных) имеют одинаковое топологическое строение» (см. [5], стр. 178).

Представляет интерес то обстоятельство, что в указанной принципиальной структуре диаграммы равновесия находит выражение некоторый общий принцип. Содержание этого принципа заключается в том, что на построение точки, линии, поверхности и тому подобных геометрических элементов в R-мерной диаграмме равновесия всегда «расходуется» наименьшее число пересекающихся между собой $R-1$-мерных гиперповерхностей (гиперплоскостей). Так, на построение точки «расходуется» R таких гиперповерхностей, наименьшее число пересекающихся между собой $(R-1)$-мерных гиперповерхностей (гиперплоскостей), которое способно образовать точку. То же имеет место для линии, поверхности и т. д. Указанный принцип можно поэтому назвать принципом наименьшего числа (минимума) геометрических элементов.

ИЗОБАРИЧЕСКИЕ И ИЗОБАРОТЕРМИЧЕСКИЕ СЕЧЕНИЯ ДИАГРАММ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ С ПРОСТОЙ ЭВТЕКТИКОЙ ИЗ ОГРАНИЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Рассмотрим изобарические сечения ($P=\text{const}$) и изобаротермические сечения (P и $T = \text{const}$) диаграмм равновесия систем с простой эвтектикой из ограниченных твердых растворов.

Рассмотрение мы начнем с изобарических сечений. На рис. 1,2 и 3 представлены изобарические сечения соответственно одно-, двух- и трехкомпонентной систем. Все эти сечения изображены на рис. 1, 2, 3 без координатного остова и с учетом вырождения определенной части области разделения*.

* Отдельные области разделения на диаграмме равновесия могут иметь размерность, меньшую размерности диаграммы равновесия. Эти области разделения и называются вырожденными [2, 4]. Таковы, например, нон- и моновариантные области разделения и т. п. Вырожденные области разделения образуют в общем случае на диаграмме равновесия различные гиперповерхности. Границы, которыми отделены области разделения друг от друга, также представляют собой различные гиперповерхности на диаграмме равновесия. Вследствие этого легко можно смешать вырожденные области разделения с границами между областями разделения, в то время как их следует различать между собой. Вырожденные области разделения можно рассматривать как R-мерные области (в случае R-мерной диаграммы равновесия) с одним, двумя или более вырожденными, т. е. обращенными в нуль, измерениями. Отсюда происхождение самого названия упомянутых областей. Ввиду этого и во избежание смешения вырожденных областей разделения с границами между областями разделения целесо-

Исследуя диаграммы равновесия, приведенные на рис. 1,2 и 3, легко заметить, что первая диаграмма равновесия (рис. 1) имеет две точки O_1 и O_2, причем обе эти точки принадлежат моновариантной области разделения $(L + \alpha)$. Вторая диаграмма равновесия (рис. 2) содержит в себе уже три точки — точки O_1, O_2 и O_3, также принадлежащие моновариантной области разделения $(L + \alpha + \beta)$, через которые граничат соответствующие области разделения «по правилу креста» [1]. При этом в первом перекрещивании (точка O_1) ядром служит твердый раствор α, во втором перекрещивании (точка O_2) ядром служит жидкая фаза L и,

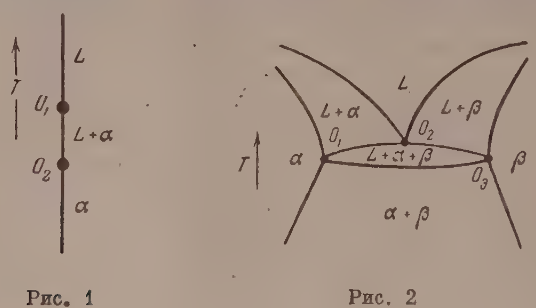


Рис. 1 Рис. 2

наконец, в третьем перекрещивании (точка O_3) ядром служит снова твердый раствор β. Все эти три перекрещивания имеют некоторые одинаковые области разделения. Так, например, моновариантная область разделения с составом $L + \alpha + \beta$ принадлежит всем трем перекрещиваниям, область разделения с составом $L + \alpha$ принадлежит к перекрещиванию при точке O_1 и к перекрещиванию при точке O_2 и т. д. Третья диаграмма равновесия (рис. 3) имеет четыре точки O_1, O_2, O_3 и O_4, принадлежащие моновариантной области разделения $(L + \alpha + \beta + \gamma)$; эта область разделения на рис. 3 после устранения вырождения [4] имеет вид сильно сплющенного тетраэдра с гранями O_1O_2, O_1O_3, O_1O_4, O_2O_3 и O_3O_4. Окрестность каждой из этих точек и распределение растворов по областям разделения, прилегающим к этим точкам, топологически эквивалентны тому случаю, когда в трехмерной диаграмме равновесия какие-либо области разделения граничат между собой через точку (ср. с рис. 13 в работе [1]). В окрестности точки O_1 ядром служит твердый раствор α, в окрестности точки O_2 ядром служит твердый раствор β, в окрестности точки O_4 ядром служит твердый раствор γ и, наконец, в окрестности точки O_3 ядром служит жидкая фаза L.

Очевидно, что в случае n-компонентной системы в n-мерном пространстве диаграммы равновесия будет иметь место следующая картина: моновариантная область разделения с составом $L + \alpha_1 + \ldots + \alpha_n$ будет иметь вид сильно сплющенного в направлении оси температур (вырождение) n-мерного политопа (симплекса) с $n + 1$ вершинами. Каждая вершина этого политопа (симплекса) представляет собой точку в n-мерном пространстве диаграммы равновесия. Через n точек (вершин) рассматриваемая моновариантная область разделения граничит с однофазными областями твердых растворов: $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ и через $(n + 1)$-ю точку (вершину) однофазной областью жидкой фазы L. Окрестности всех этих точек топо-

образно при применении к диаграмме равновесия правила о соприкасающихся областях разделения восполнить «недостающие» измерения таких областей. Для этого удобно вырожденные области разделения, имеющие, например, вид линий, представлять в виде узких полос, тонких пластинок или цилиндров и т. п. Эту процедуру мы, в частности, проделали над всеми приведенными в настоящей работе диаграммами равновесия конкретных систем (двойных, тройных и т. д.).

логически эквивалентны между собой и соответствуют тому случаю, когда в n-мерной диаграмме равновесия какие-либо области разделения граничат между собой через точку. Это значит, как было показано выше, что окрестность каждой из рассматриваемых точек топологически эквивалентна n пересекающимся $(n-1)$-мерным гиперповерхностям. Распределение растворов по области разделения для таких фигур было нами указано выше. Для окрестностей n упомянутых точек ядрами служат твердые растворы, $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$, для окрестности $(n+1)$-й точки ядром служит жидкая фаза L. Область разделения с наибольшим числом растворов ($n+1$ растворов) для окрестностей всех $n+1$ точек одна и та же —это моновариантная область разделения $(L+\alpha_1+\ldots+ +\alpha_n)$. Каждая область разделения с числом растворов, равным n, принадлежит окрестностям n точек; область разделения с числом растворов, равным $n-1$, принадлежит окрестностям $n-1$ точек и т. д.; наконец, однофазные области, как было уже замечено, принадлежат окрестности только одной точки.

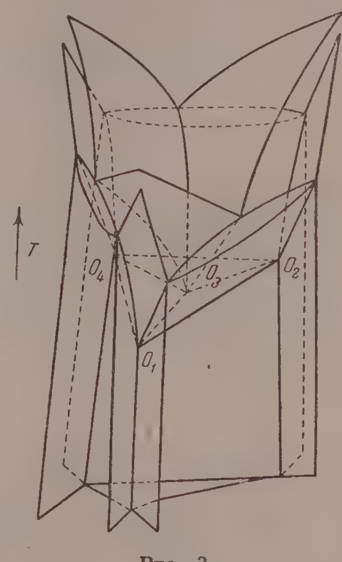


Рис. 3

Мы изучили принципиальную общую, схематическую структуру изобарических сечений диаграммы равновесия систем с простой эвтектикой из ограниченных твердых растворов. Легко заметить, что принципиальная структура этих сечений полностью совпадает со структурой изобаротермических сечений при температуре ниже эвтектической диаграммы равновесия тех же систем. Эти сечения были нами подробно рассмотрены в работе [3]. На рис. 4, 5 и 6 мы привели изобаротермические сечения при температуре ниже эвтектической для диаграмм равновесия двух-, трех- и четырехкомпонентной систем. Указанные сечения на рис. 4, 5 и 6 приведены нами без координатного остова. Изобаротермическое сечение при температуре ниже эвтектической диаграммы равновесия четверной системы изображено нами также на рис. 3 в работе [3].

Как уже сказано, принципиальная структура изобарических и изобаротермических сечений, рассматриваемых нами, одна и та же; одинаково в принципе и распределение растворов по областям разделения, только в изобаротермических сечениях роль жидкой фазы L выполняет еще один добавочный твердый раствор (для n-мерного сечения). В связи с этим изобарическому сечению диаграммы равновесия однокомпонентной системы соответствует изобаротермическое сечение диаграммы рановесия двухкомпонентной системы; изобарическому сечению диаграммы равновесия двухкомпонентной системы соответствует изобаротермическое сечение диаграммы равновесия трехкомпонентной системы и т. д.; изобарическому сечению диаграммы равновесия n-компонентной системы соответствует изобаротермическое сечение диаграммы равновесия $(n+1)$-компонентной системы.

Ввиду того что принципиальная структура изобарических сечений и изобаротермических сечений при температуре ниже эвтектической одна и та же, следует ожидать, что эти сечения окажутся топологически эквивалентными. При этом изобарические сечения диаграммы равновесия n-компонентных систем должны соответствовать изобаротермическим сечениям диаграммы равновесия $(n+1)$-компонентных систем. Сравнение

изобарических и изобаротермических сечений диаграммы равновесия соответствующих систем показывает, что действительно имеет место топологическая эквивалентность этих сечений. Так, например, совершенно очевидно, что топологически эквивалентными являются сечения, изображенные на рис. 1 и 4. Топологическую эквивалентность сечений, изображенных на рис. 2 и 5, можно легко проследить на рис. 7. На рис. 7 тонкими линиями нанесены направления коннод. Подобным же образом можно проследить топологическую эквивалентность сечений, изображенных на рис. 3 и 6 и т. д.

α α+β β

Рис. 4

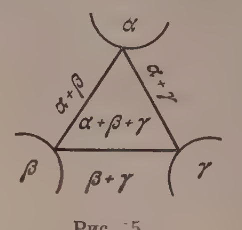


Рис. 5

Поскольку соответствующие изобарические и изобаротермические сечения топологически эквивалентны между собой, то, следовательно, должны быть топологически эквивалентны между собой и различные сечения этих сечений (например, двухмерные).

Так, например, соответствующие двухмерные сечения фигур, изображенных на рис. 3 и 6, топологически эквивалентны между собой, что показано на рис. 8 и 9* .

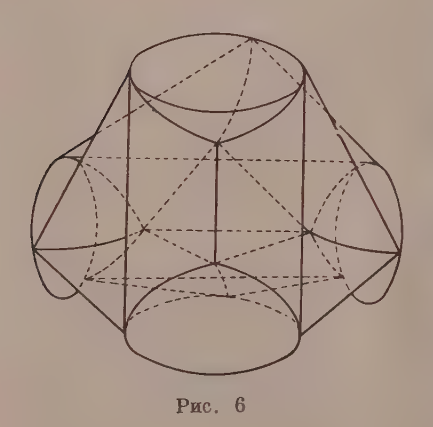


Рис. 6

Исследуем еще несколько подробнее распределение растворов по области разделения в рассматриваемых изобарических и изобаротермических сечениях. Так как эти сечения эквивалентны между собой, как и распределение растворов по области разделения этих сечений, то безразлично, какое из них мы выберем для данного исследования. Возьмем, например, за основу дальнейшего рассмотрения изобаротермические сечения.

Исследуем прежде всего те из этих сечений, которые приведены на рис. 4, 5 и 6. Сечение, изображенное на рис. 4, имеет одну область разделения с двумя растворами $\alpha + \beta$ и две области разделения, имеющие по одному раствору α или β. Это можно трактовать таким образом, что в данном сечении имеется ($C_2^2 = 1$) — одна область разделения с составом, представляющим собой сочетание из двух растворов α и β по два раствора, и имеется $C_2^1 = 2$ области разделения с составами, представляющими собой возможные сочетания из двух растворов α и β по одному раствору. Таким образом, исследуя сечение, изображенное на рис. 5 мы находим, что в нем содержится ($C_3^3 = 1$) — одна область разделения с составом $\alpha + \beta + \gamma$, представляющим собой сочетание из трех растворов α, β и γ по три раствора; далее, в нем содержится C_3^2 области разделе-

* Анализируя рис. 8 и 9, следует помнить, что все сказанное относительно топологической эквивалентности тех или иных диаграмм равновесия относится к их «внутренним» частям, исключая из рассмотрения координатный остов. Это же замечание относится ко всем остальным подобным случаям.

ния с составами $\alpha + \beta$, $\alpha + \gamma$ и $\beta + \gamma$, представляющими собой различные сочетания из растворов α, β и γ по два раствора; наконец, в нем содержится C_3^1 области разделения с составами α, β и γ, представляющими собой различные сочетания из растворов α, β, и γ по одному раствору. Подобным же образом можно было бы проанализировать рис. 6. Однако уже должно быть ясно, что мы получим в n-мерном случае. В случае n-мерного изобаротермического сечения при температуре ниже эвтектической диаграммы равновесия $(n + 1)$-компонентной системы мы получим

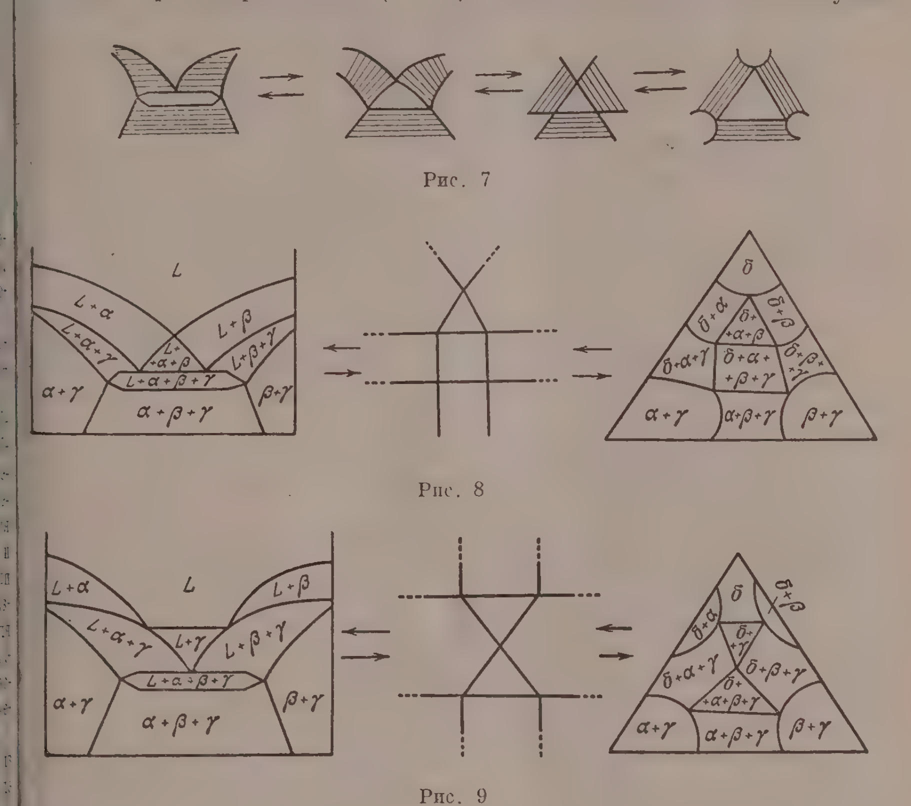


Рис. 7

Рис. 8

Рис. 9

$C_{n+1}^{n+1} = 1$ — одну область разделения с составом, представляющим собой сочетание из $n + 1$-раствора $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_3$ по $(n + 1)$-му раствору; далее, мы получим C_{n+1}^{n} области разделения с составами, представляющими собой различные сочетания из растворов $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{n+1}$ по n растворов и т. д., мы получим, наконец, C_{n+1}^{1} области разделения с составами, представляющими собой различные сочетания из растворов $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_{n+1}$ по одному раствору (ср. с табл. 1 в [3]).

Легко заметить, что приведенное распределение растворов по области разделения исследуемого n-мерного изобаротермического сечения почти тождественно совпадает с распределением растворов (фаз) при отброшенном ядре по области разделения фигуры, отвечающей случаю, когда в n-мерной диаграмме равновесия или в n-мерном сечении диаграммы равновесия, что топологически одно и то же, какие-либо области разделения граничат между собой через точку (см. стр. 305 настоящей работы). Последняя фигура обладает только одной дополнительной, по сравнению с n-мерным изобаротермическим сечением, областью разделения, в которой

не содержится никаких растворов после того, как во всех областях раз деления было отброшено ядро, что соответствует нулевому сочетанию и растворов $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_{n+1}$. Однако для полноты аналогии, за такую область разделения мы можем принять ту часть n-мерного пространства которая находится вне координатного остова, рассматриваемого n-мер ного изобаротермического сечения.

Все сказанное убеждает нас в том, что должна существовать определен ная связь между изобаротермическими (или изобарическими) сечениям и фигурами, соответствующими случаю, когд в диаграмме равновесия какие-либо області разделения граничат через точку. Эту связ нетрудно проследить на простейших примерах изображенных на рис. 10 и 11.

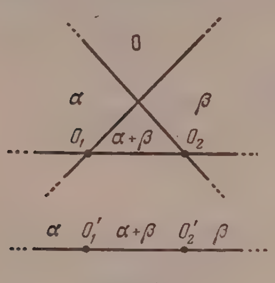
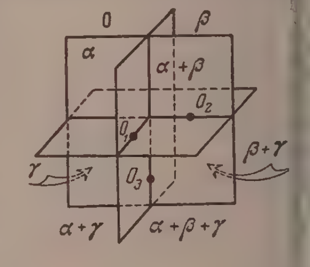


Рис. 10

В верхней части рис. 10 изображена фигура топологически эквивалентная той фигуре, кото рая соответствует случаю, когда в двухмерно диаграмме равновесия какие-либо четыре об ласти разделения граничат между собой чере точку, но с отброшенным во всех четырех об ластях разделения ядром (ср. с рис. 5 работе [1]). На линиях, принадлежащих обла сти разделения с наибольшим числом растворо $(\alpha + \beta)$, мы выбрали две точки O_1 и O_2 и провели через них прямую. Ка показано в нижней части рис. 10, получившаяся при этом на данной пр мой картина и представляет собой изобаротермическое сечение ди граммы равновесия двухкомпонентной системы. Аналогичным образом в верхней части рис. 11 изображена фигура, топологически эквивалентная той фигуре, которая соответствует случаю, когда в трехмерной диаграмме равновесия какие-либо области разделения граничат между собой через точку (ср. с рис. 13 в работе [1]), но с отброшенным во всех областях разделения ядром. На линиях, принадлежащих области разделения с наибольшим числом растворов $(\alpha + \beta + \gamma)$, были выбраны три точки O_1, O_2 и O_3 и через них была проведена плоскость (сама плоскость на рисунке не показана). Получившаяся при этом на указанной плоскости картина изображена в нижней части рис. 11 и представляет собой не что иное, как изобаротермическое сечение диаграммы равновесия трехкомпонентной системы.



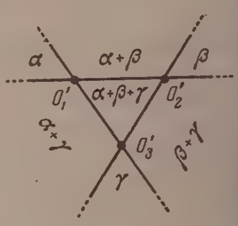


Рис. 11

В общем случае для построения n-мерного изобаротермического сечения $(n + 1)$-компонентной системы необходимо воспользоваться $(n + 1)$-мерной фигурой, соответствующей тому случаю, когда в $(n + 1)$-мерной диаграмме равновесия какие-либо о ласти разделения граничат между собой через точку (эта фигура, к уже неоднократно указывалось, топологически эквивалентна $n + 1$ п ресекающимся между собой n-мерным гиперплоскостям), и отброси ядро во всех областях разделения последней фигуры. Затем следу выбрать на линиях, исходящих из центральной точки и принадлежащ области разделения с наибольшим числом растворов $(\alpha_1 + \ldots + \alpha_{n+1})$, n-1 точку — по одной точке на каждой линии — и провести через эти точ n-мерную гиперплоскость. Тогда n-мерная фигура, получившаяся в р зультате этой операции в упомянутой n-мерной гиперплоскости, и буд представлять собой искомое изобаротермическое сечение.

Используя указанный метод построения изобаротермических сечений, легко можно получить формулу, показывающую, какое число S_i^n i-мерных геометрических элементов содержится в n-мерном изобаротермическом сечении при температуре ниже эвтектической диаграммы равновесия $(n+1)$-компонентной системы:

$$S_i^n = (2^{i+1} - 1)\, C_{n+1}^{i+1}. \tag{4}$$

Так как соответствующие изобаротермические и изобарические сечения топологически эквивалентны между собой, то указанный выше способ построения изобаротермических сечений всецело распространяется и на изобарические сечения. Следует только в последнем случае при построении таких сечений «заменить» один из твердых растворов (например, α_{n+1}-ый) на жидкую фазу L. Точно так же распространяется на изобарические сечения и формула (4), где S_i^n будет представлять собой для данного случая число i-мерных геометрических элементов в n-мерном изобарическом сечении диаграммы равновесия n-компонентной системы. Например, для трехмерного изобарического или изобаротермического сечения мы получаем при помощи формулы (4) следующие величины: 4 точки, 18 линий, 28 поверхностей и 15 трехмерных объемов областей разделения. Исследуя рис. 3 (или рис. 6), мы можем убедиться, что эти значения, полученные на основании общих теоретических рассуждений, полностью совпадают с величинами, полученными на основании эксперимента.

ВЫВОДЫ

1. Проведено топологическое исследование многомерных диаграмм равновесия и неузловых сечений диаграмм равновесия многокомпонентных гетерогенных систем при помощи правила о соприкасающихся областях разделения.

2. Для R-мерных диаграмм равновесия и сечений (R принимает любое значение) топологически изучены фигуры, соответствующие областям разделения, которые граничат между собой в R-мерном пространстве через точку, линию, двухмерную поверхность, трехмерную гиперповерхность и т. д. до $(R-1)$-мерной гиперповерхности включительно.

3. Изучено распределение фаз в указанных областях расслоения.

4. Получены формулы (1) и (2), определяющие число геометрических элементов различной размерности в фигурах, которые соответствуют областям разделения, граничащим между собой в R-мерной диаграмме равновесия (сечении) через m-мерную гиперповерхность.

5. Получена формула (3), определяющая число геометрических элементов различных размерностей, которые соответствуют каждой из указанных областей разделения.

6. Высказан принцип наименьшего числа (минимума) геометрических элементов.

7. При помощи полученных топологических правил рассмотрены в качестве примера изобарические сечения (P = const) и изобаротермические сечения (P и T=const) при температуре ниже эвтектической диаграмм равновесия систем с простой эвтектикой из ограниченных твердых растворов и рассмотрено распределение растворов по областям разделения в этих сечениях.

8. Установлена топологическая эквивалентность указанных изобаротермических и изобарических сечений.

9. Предложен способ построения этих сечений и получена формула (4), которая определяет число геометрических элементов различной размерности в данных сечениях.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила
9.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Палатник и А. И. Ландау, Журн. физ. химии, 30, 2399, 1956.
2. Л. С. Палатник и А. И. Ландау, ДАН, 102, 125, 1955,
3. Л. С. Палатник и А. И. Ландау, Журн. физ. химии, 29, 1955. 1784,
4. Л. С. Палатник и А. И. Ландау, Журн. физ. химии, 29, 2054, 1955.
5. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Изд-во АН СССР, 1940.
6. В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947.

THE TOPOLOGICAL INVESTIGATION OF EQUILIBRIUM DIAGRAMS OF MULTI-COMPONENT HETEROGENOUS SYSTEMS AND OF THEIR KNOTLESS SECTIONS WITH THE AID OF THE CONTIGUOUS SEPARATION REGIONS LAW. II

L. S. Palatnik **and** ***A. I. Landau*** (*Kharkov*)

Summary

An investigation has been made into the topological structure of the vicinities of geometric elements (points, lines, surfaces, hypersurfaces) of equilibrium diagrams or knotless sections. The numbers of lines, of surfaces and of hypersurfaces have been determined that may issue from a single point, line or surface, etc., in an n-dimensional equilibrium diagram or an n-dimensional knotless section. Also the number of phase separation regions have been found that may bound each other in the given diagram or section by a point, a line, a surface or a hypersurface, of the given dimension. The principle of the least number of geometrical elements has been formulated, which establishes that a geometrical element in a given dimension is formed on the equilibrium diagram or knotless section only by a minimum number of geometrical elements of higher dimension. The phase distribution among the regions of separation has been studied bounding each other in an n-dimensional diagram or n-dimensional knotless section through a point, a line, a surface or a hypersurface of the given dimension.

From a consideration of examples, the topological equivalence has been proved of sobaric and isobarothermal sections and a method has been given for their construction.

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК

И. П. Анощенко

Вопрос о влиянии температуры на коррозию металлов имеет большое еоретическое и практическое значение. Между тем коррозия при повыенных температурах исследована значительно меньше, чем при комнатой температуре. Опубликованные к настоящему времени работы подтвердают необходимость изучения процессов растворения металлов при разичных температурах. Это особенно важно для случаев, когда в водных астворах электролитов присутствуют добавки, тормозящие или ускоряюдие коррозию.

Одной из работ, где наряду с другими вопросами изучалась зависимость корости растворения стали от температуры в присутствии ингибиторов равления, является исследование С. А. Балезина и С. К. Новикова [1].

Целью настоящей работы было изучение влияния температуры на кинеику растворения железа в двухнормальной серной кислоте в присутствии ромида калия, сульфата тетрабутиламмония и их комбинации и определение энергии активации коррозионного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применялись весовой и объемный методы и измерения поляризационных ривых в водородной атмосфере. Первые два метода использовались во многих исслеованиях, в частности в одной из работ автора [2]. Деполяризация при этом была смеанной, т. е. водородно-кислородной. Исследованию подвергались параллельно три бразца в форме пластинок размерами 16×16×0,7 *мм* из железной ленты, употребемой при изготовлении «ребер» в производстве щелочных аккумуляторов.

Употребляемая химически чистая серная кислота разбавлялась бидистиллатом о двухнормальной концентрации и дополнительно подвергалась катодной очистке.

При снятии поляризационных кривых использовался прибор, описанный ранее. лектродные пространства разделялись кранами, которые во время работы были заоыты. В качестве вспомогательных электродов использовалась платиновая проволока. лектродом сравнения служил сернокислый ртутный электрод. Поляризационные змерения производились при 15 плотностях тока в пределах от 0 до $3 \cdot 10^{-2}$ $А/см^2$.

Исследуемый электрод был изготовлен из круглого железа и имел диаметр 8,0 *мм*. лектрод запрессован в трубку из органического стекла с таким расчетом, чтобы рабоей частью была только торцевая (нижняя) часть. Исследования проводились в водоодной атмосфере без перемешивания раствора. Поляризационный прибор после его борки продувался в течение часа электролитическим водородом, пропущенным через астворы перманганата калия, плюмбита натрия и серной кислоты. Серная ислота после катодной очистки подавалась под давлением в прибор; при этом замыалась цепь поляризующего тока. В процессе снятия поляризационных кривых элекролитический водород подавался в нижнюю часть прибора при силе тока на элекролизере, равной 5 А. Рабочий раствор, таким образом, был насыщен водородом.

Железные образцы для исследования по весовому и объемному методам предварильно зачищались тонкой наждачной бумагой, обезжиривались в горячем растворе елочи и венской извести, споласкивались дистиллированной и бидистиллированной одой, просушивались фильтровальной бумагой, взвешивались и подвергались испыанию. Дисковый электрод после зачистки тонкой наждачной бумагой обезжиривался налогичным образом, споласкивался дистиллированной и дважды перегнанной водой серной кислотой и затем привинчивался к валу шкива.

Температура раствора поддерживалась с точностью $\pm 1°$ С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены поляризационные кривые, снятые для случая оррозии железа в растворе двухнормальной серной кислоты с водородной еполяризацией при температурах 20, 40, 60 и 80° С. Из кривых видно,

что катодная поляризация с повышением температуры резко снижается. Это нужно было ожидать, так как в водородной атмосфере единственным катодным процессом является выделение водорода, а перенапряжени выделения последнего с повышением температуры, как известно, сни жается.

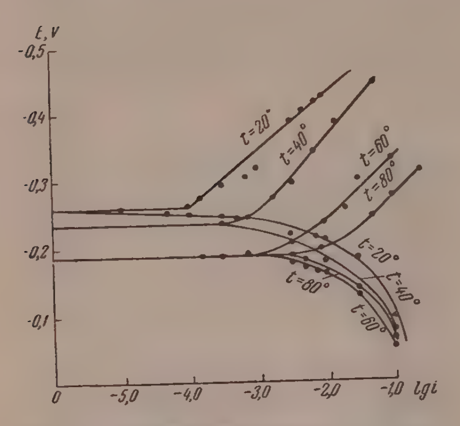


Рис. 1. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока в $2N$ H_2SO_4

Рис. 2. Зависимость потенциала от лога рифма плотности тока в $2N$ H_2SO_4 + $[N(C_4H_9)_4]_2SO_4$

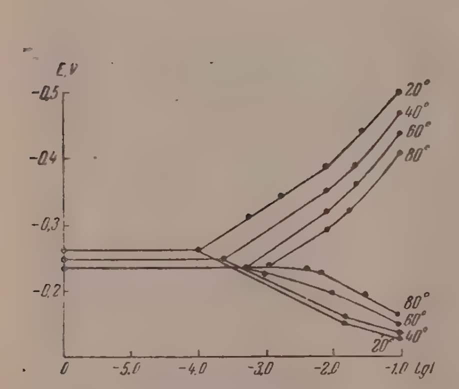


Рис. 3. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока в $2N$ HS_2O_4 + +KBr

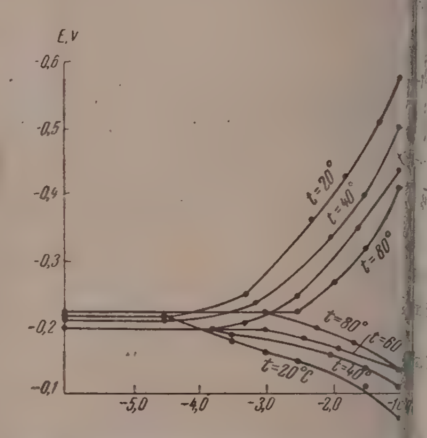


Рис. 4. Зависимость потенциала от лог рифма плотности тока в $2N$ H_2SO_4 + $+0{,}01N$ KBr+$[N(C_4H_9)_4]_2S_2O_4$.

Влияние температуры на анодную поляризацию сравнительно невелик однако с повышением температуры эта поляризация незначительно ра тет при высоких плотностях тока. Последнее объясняется, вероятно, ус лением пассивации поверхности анода с повышением температуры, н смотря на кислую среду.

Стационарный потенциал с повышением температуры сдвигается положительную сторону, как это следует из формулы А. Н. Фрумкина [для растворения твердых металлов с выделением водорода:

$$\varphi_c = A + \frac{RT}{(\alpha_1 + \beta_2) F} \ln [H^{\cdot}],$$

де φ_c—стационарный потенциал, α_1—постоянная, определяемая соотношением $\alpha = RT/bF$ (из уравнения Тафеля); для большинства металлов α лизко к 0,5; коэффициент α относится к реакции выделения водорода; оэффициент β_2—к реакции ионизации водорда; $\beta_2 < 1$.

$$A = \frac{RT}{(\alpha_1 + \beta_2)F} \ln \frac{k_1}{k_2}.$$

k_1 и k_2—константы скорости прямой и обратной реакций).

Повышение температуры от 20 до 40° С приводит к смещению стационарного потенциала в положительную сторону на 30 mV, а при дальнейшем нагревания до 60° сдвиг становится еще большим и равняется 75 mV. ри 80° стационарный потенциал остается таким же, как и при 60° С.

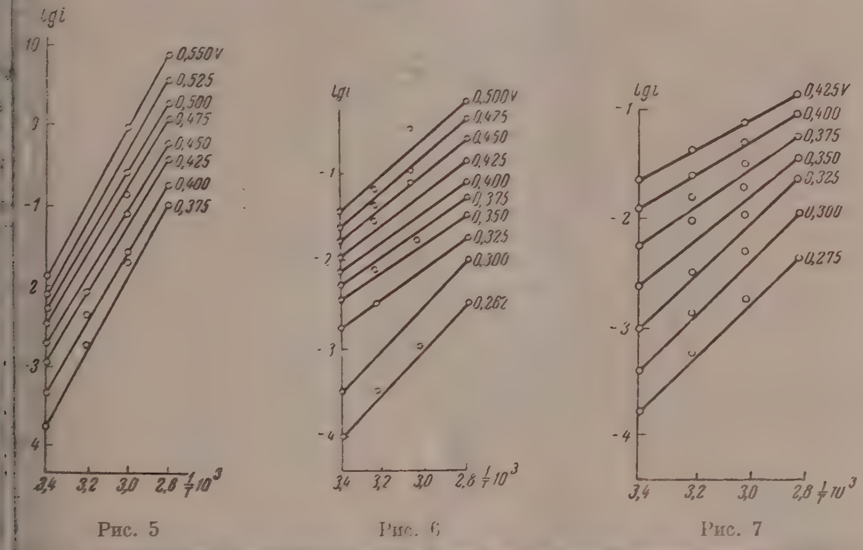


Рис. 5 Рис. 6 Рис. 7

ис. 5. Зависимость логарифма плотности тока от обратной температуры в $2N\ H_2SO_4$

ис. 6. Зависимость логарифма плотности тока от обратной температуры в $2N\ H_2SO_4 + [N(C_4H_9)]_2SO_4$

ис. 7. Зависимость логарифма плотности тока от обратной температуры в $2N\ H_2SO_4 + KBr$

На рис. 2 представлены поляризационные кривые для случая, когда двухнормальном растворе серной кислоты присутствует сульфат тетратиламмония в количестве 3 *ммоль/л*.

В присутствии тетрасоли катодная поляризация тоже снижается с пошением температуры, хотя и менее резко, чем в случае чистой серной ислоты. Анодные поляризационные кривые сдвигаются в отрицательную орону незначительно при плотностях тока, больших 10^{-3} А/*см*².

Стационарный потенциал смещается в положительную сторону на mV при 40° и на 37 mV при 60 и 80° С.

Поляризационные кривые на рис. 3 отвечают двухнормальному раство- серной кислоты в присутствии $0{,}01N$ раствора бромида калия. Из крих видно, что в присутствии бромида калия с повышением температуры тодные поляризационные кривые сдвигаются в положительную сторону нее резко, чем в случае чистой серной кислоты. Анодные поляризационе кривые сдвигаются в отрицательную сторону, причем при 40° сдвиг авнительно невелик, но он становится более резким при 60° и особенно и 80° С.

Характерно, что стационарный потенциал изменяется весьма мало: при 40° С он сдвигается в положительную сторону всего на 12 mV, а при 60 и 80° С —на 24 mV.

Поляризационные кривые, отвечающие совместному присутствию в кислоте бромистого калия и сульфата тетрабутиламмония, представлены на рис. 4. Влияние температуры на электродные процессы в этом случае оказывается довольно значительным. Катодные поляризационные кривые сдвигаются в положительную сторону, а анодные — в отрицательную. Стационарный потенциал изменяется незначительно. Наибольший сдвиг (в положительную сторону) не превышает 20 mV.

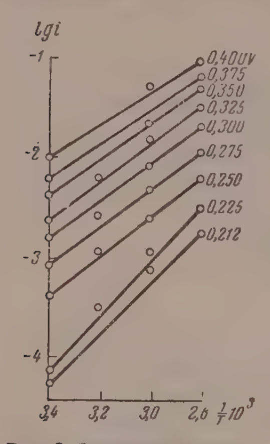


Рис. 8. Зависимость логарифма плотности тока от обратной температуры в $2\,N H_2SO_4 + 0{,}01 N$ KBr+ + $[N(C_4H_9)_4]_2SO$

Для определения энергии активации процесса растворения железа в серной кислоте нами использован метод С. В. Горбачева [4], разработанный им для электролиза и успешно примененный С. В. Горбачевым с сотрудниками для изучения влияния температуры на электрохимические процессы при электролизе раствора поваренной соли и электроосаждении ряда металлов.

По этому методу энергия активации определяется уравнением: $A=2{,}303\,R\,\mathrm{tg}\,\varphi$, где A — энергия активации, R—газовая постоянная, φ — угол наклона прямой.

На рис. 5—8 представлены прямые для электролитического выделения водорода из исследуемых растворов отвечающие различной катодной поляризации. Из рисунков видно, что в довольно широком интервале поляризаций имеет

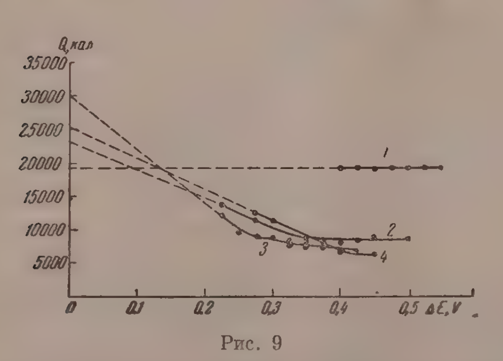


Рис. 9

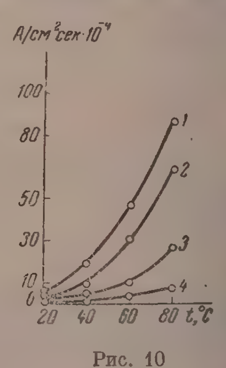


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость энергии активации от поляризации: 1—$2N\ H_2SO_4$; 2—$N\ H_2SO_4$ + $+[N(C_4H_9)_4]_2SO_4$; 3—$2N\ H_2SO_4 + 0{,}01N$ KBr; 4—$2N\ H_2SO_4 + 0{,}01N$ KBr+ $[N(C_4H_9)_4]_2 \cdot SO_4$

Рис. 10. Зависимость скорости коррозии от температуры: 1—$2NH_2SO_4$; 2—$2NH_2SO_4$ + $+(C_6H_5CH_2)_3N$; 3—$2NH_2SO_4 + 0{,}01N$KBr; 4—$2NH_2SO_4 + 0{,}01N$KBr + $(C_6H_5CH_2)_3N$

место линейная зависимость отрицательного логарифма катодной плотности тока от обратной температуры.

С увеличением поляризации угол наклона уменьшается. Это же наблюдали С. В. Горбачев и Н.П. Жук [5] при электролитическом выделении хлора из различных растворов поваренной соли.

С увеличением поляризации энергия активации снижается. По-видимому, это объясняется усилением влияния электрического поля у электрода с ростом поляризации последнего, как это отмечал С. В. Горбачев.

Зависимость энергии активации от поляризации представлена на рис. 9. Iз рисунка видно, что для случая чистой серной кислоты (кривая *1*) нерги активации в пределах поляризаций от —0,375 до —0,550 V практически не изменяется и равна 19 500 *кал*. В присутствии добавок она линейно уменьшается с ростом катодной поляризации до определенного предела для каждой добавки и затем становится постоянной.

В присутствии тетрасоли (кривая *2*), в пределах исследованных поляризаций, энергия активации уменьшается с 13 500 до 8750 *кал* в интервале от —0,225 до —0,350 V, а при дальнейшем повышении поляризации до —0,500V охраняет постоянство (8750 *кал*). В присутствии бромида калия (кривая *4*) она уменьшается от 12 520 *кал* при —0,2756 V до 6750 *кал* при —,400 V и при повышении поляризации до 0,450 V остается на этом уровне (6750 *кал*).

При совместном же присутствии бромида калия и тетрасоли (кривая *3*) происходит уменьшение энергии активации от 12 000 *кал* при — 0,225 V до 8500 *кал* при — 0,275 V, а при дальнейшем повышении поляризации до — 0,425 V величина энергии активации остается постоянной (8500 *кал*).

Если допустить, что с уменьшением катодной поляризации до нуля энергия активации будет увеличиваться линейно, подобно тому как она уменьшается с ростом поляризации в исследованных интервалах, то экстраполяцией прямолинейных участков кривых $Q = f(-\Delta E)$, отвечающих изменению энергий активации, до нулевого значения поляризации, можно определить величины энергий активации катодного процесса выделения водорода при растворении железа в серной кислоте в отсутствие внешнего поляризующего тока. Эти величины оказались равными: для чистой серной кислоты — 19 500 *кал*, тетрасоли — 23 250 *кал*, бромида калия — 25 500 *кал* и для совместного присутствия бромида калия и тетрасоли — 30 000 *кал*. Найденные величины энергий активаций подтверждают положение, что с увеличением тормозящего влияния данной добавки на катодный процесс выделения водорода при растворении железа в кислоте энергия активации при отсутствии внешнего поляризующего тока растет.

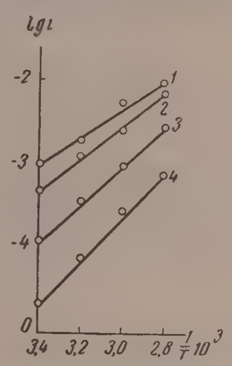


Рис. 11. Зависимость логарифма коррозионного тока от обратной температуры: *1*—2*N* H_2SO_4; *2* — 2*N* $H_2SO_4 + (C_6H_5 \cdot CH_2)_3N$; *3*—2*N*$H_2SO_4$ + + 0,01*N*KBr; *4* — 2*N*H_2SO_4+0,01*N*KBr+ + $(C_6H_5CH_2)_3N$.

На рис. 10 представлена зависимость скорости коррозии железа в серной кислоте от температуры в условиях смешанной (водородно-кислородной) деполяризации. Величины скорости коррозии определены по весовому методу в *г/м²час* и затем пересчитаны на А/*см²сек*. По этому методу производились определения в чистой двухнормальной серной кислоте, с добавками трибензиламина (0,1 *г/л*,) бромистого калия (0,01 *N*) в присутствии обеих добавок.

Из рисунка видно, что с повышением температуры скорость коррозии растет не линейно, а более сложным образом. Наибольший рост скорости коррозии с температурой имеет место в чистой серной кислоте и наименьший при совместном присутствии бромистого калия и трибензиламина.

На рис. 11 показана зависимость логарифма тока от величины обратной абсолютной температуры. Энергия активации коррозионного процесса растет с повышением тормозящего влияния добавки. Наименьшая энергия активации отвечает чистой серной кислоте (7220 *кал*) и наибольшая — одновременному присутствию в кислоте бромистого калия и трибензиламина (11 400 *кал*).

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние температуры на скорость растворения желе[за] в двухнормальной серной кислоте различными методами в присутств[ии] некоторых добавок.

2. Показано, что при наложении поляризующего тока электродн[ая] поляризация (особенно, катодная) с повышением температуры, как пр[а]вило, резко снижается, а стационарный потенциал сдвигается в полож[и]тельную сторону в соответствии с формулой А. Н. Фрумкина.

3. Определена энергия активации катодного и общего процесса ра[с]творения железа в серной кислоте в присутствии добавок по методу С. Б. Г[ор]бачева для электролиза. Показано, что энергия активации растет с увел[и]чением тормозящего влияния данной добавки.

Новочеркасский политехнический институт

Поступила 5. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Балезин и С. К. Новиков. Журн. прикл. химии, 24, 283, 1951.
2. И. И. Анощенко. Труды Новочерк. политехн. ин-та, 25 (39), 49, 1954.
3. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, К[и]нетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
4. С. Б. Горбачев. Журн. физ. химии, 24, 888, 1950.
5. С. Б. Горбачев. и Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951.

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE DISSOLUTION OF IRON IN SULFURI[C] ACID IN THE PRESENCE OF SOME ADDITION AGENTS

I. P. Anoschenko (Novocherkassk)

Summary

The effect of temperature on the rate of iron dissolution in 2N sulfuric acid in t[he] presence of some addition agents has been investigated by the polarization curve, gra[vi]metric and volumetric methods.

It was shown that on applying a polarization current the electrodic polarizati[on] (the cathodic, in particular) as a rule decreases sharply with rise in temperature a[nd] there is a shift in the stationary potential towards the positive.

The method developed by Gorbachev for electrolysis was shown to be applicable [to] studies on the temperature relationships of corrosion processes. By this method the ac[ti]vation energy of the cathodic and the over-all processes of iron dissolution in sulfu[ric] acid in the presence of addition agents was investigated and it was demonstrated th[at] with increasing passivating effect of the agents there is a rise in the activation energ[y].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ $TiO_2 — ZrO_2$

Я. М. Ксендзов и В. Г. Прохватилов

Применение смесей двуокиси титана и двуокиси циркония в промыш-енности привлекло внимание к исследованию фазового равновесия в си-стеме TiO_2—ZrO_2.

Кривая плавкости в системе была впервые получена Вартенбергом и Гурром [1], шедшими только эвтектическую точку при 30% ZrO_2 и 1750° С. Фазовый состав в об-сти, прилегающей к TiO_2, изучался Бюссемом с соавторами [2], установившими об-зование твердого раствора рутила с границей 10% ZrO_2 при 1460° С и 16 вес. % и 1520° С. Детально фазовое равновесие в системе TiO_2— ZrO_2 было недавно иссле-вано Соуменом и Эндрьюсом [3], Брауном и Даувез [4], а также Кохенором с соав-рами [5]. Полученные ими диаграммы существенно отличаются друг от друга. Элек-ические свойства в средней области концентраций системы, с добавками плавней, учались И. А. Казарновским [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика. При исследовании применялись двуокись титана марки «конден-торная» и двуокись циркония марки «техническая», химический состав которых при-ден в табл. 1.

Таблица 1

Окислы	Содержание примесей, %						
	Fe_2O_3	SO_3	P_2O_5	SiO_2	CaO	MgO	TiO_2
TiO_2	0,45	0,26	0,12	0,1	0,16	0,03	По разности
ZrO_2	0,12	0,18	0,34	0,94	0,01	0,01	0,3

Кроме того, в составе двуокиси циркония имелись примеси окислов гафния и обия.

Высушенные материалы смешивались в отношениях, указанных в табл. 2, и измель-лись в фарфоровых барабанах до остатка на сите 10 000 *отв/см*^{2} не более 0,2%. я получения однородных образцов смеси обжигались при температуре 1300° С течение 2 час. и снова измельчались. Прессовкой порошков, приготовленных на вод-й связке, изготовлялись образцы в виде дисков и цилиндров. Образцы обжигались и 1300, 1400 и 1500° С с двухчасовой выдержкой при максимальной температуре охлаждались со скоростью 500—600° в час.

Удельный вес определялся пикнометрическим методом с применением химически стого толуола и предварительного вакуумирования.

Электрические свойства определялись на дисках с серебряными электродами. личины диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь δ измерялись на куметре при частоте 1 *мггц*. Измерения температурного коэффи-ента ε производились на установке, действующей по принципу первичных биений. нтгенографическое исследование проводилось с медным излучением и никелевым льтром, при напряжении на рентгеновской трубке, равном 30 kV. Съемка произво-лась в камере типа Дебая, диаметром 114,6 *мм*, асимметричным методом. При высо-х температурах рентгенограммы получались от порошка, нанесенного на платино-ю нить, подогреваемую электрическим током.

Термическое расширение образцов измерялось на кварцевом дилатометре до тем-ратуры 1200° С.

Результаты рентгенографического исследования фазового состава об-зцов, обжигавшихся при 1300, 1400 и 1500° С и охлажденных со ско-ростью 500—600° в час, приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ состава	Мол. % TiO_2	Температура обжига, °C	Фазовый состав	№ состава	Мол. % TiO_2	Температура обжига, °C	Фазовый состав
1	100	1300, 1400, 1500	Рутил	9	45	1300, 1400, 1500	AB + оч. сл. $ZrO_{2мон}$
2	95	1300, 1400, 1500	Рутил	10	40	1300, 1400, 1500	AB + сл. $ZrO_{2мон}$
3	90	1300, 1400, 1500	Рутил	11	30	1300, 1400, 1500	AB + $ZrO_{2мон}$
4	85	1300, 1400 1500	Рутил + оч. сл. AB рутил	12	20	1300, 1400, 1500	$ZrO_{2мон}$ + AB
5	80	1300, 1400, 1500	Рутил сл. AB	13	15	1300 1400, 1500	$ZrO_{2мон}$ + оч.сл. A $ZrO_{2мон}$
6	70	1300, 1400, 1500	Рутил + AB	14	10	1300, 1400, 1500	$ZrO_{2мон}$
7	60	1300, 1400, 1500	AB + рутил	15	5	1300, 1400, 1500	$ZrO_{2мон}$
8	50	1300, 1400, 1500	AB	16	0 (100% ZrO_2)		$ZrO_{2мон}$

Таблица 3

d	$I_{отн}$	d	$I_{отн}$	d	$I_{отн}$
3,58	0,3	1,459	0,6	0,978	0,2
3,22	0,2	1,421	0,3	0,966	0,3
2,92	1,0	1,401	0,4	0,925	0,2
2,71	0,3	1,311	0,3	0,915	0,2
2,50	0,3	1,253	0,2	0,900	0,2
2,39	0,3	1,194	0,2	0,894	0,2
2,22	0,2	1,165	0,2	0,885	0,2
2,13	0,3	1,150	0,3	0,877	0,2
2,05	0,2	1,128	0,2	0,866	0,2
1,84	0,5	1,111	0,2	0,847	0,2
1,79	0,6	1,095	0,2	0,836	0,2
1,73	0,5	1,080	0,3	0,825	0,2
1,69	0,6	1,061	0,2	0,820	0,2
1,60	0,4	1,028	0,2	0,810	0,2
1,513	0,5	1,007	0,2	0,800	0,2
				0,790	0,2

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что в системе TiO_2—Zr… кроме фаз рутила и моноклинической ZrO_2, образуется новая фаза A…, отвечающая по составу химическому соединению $ZrTiO_4$. Она значитель… отличается по структуре и, следовательно, по виду рентгенограммы … рентгенограмм рутила и ZrO_2 в моноклинической и тетрагональной мо…фикации. Эталоном тетрагональной модификации служила рентгеногра…

ла состава с 10 мол. % TiO_2, полученная при 1300° С, которая по межпло-скостным расстояниям и интенсивностям линий полностью совпадала с данными, приведенными в литературе [7]. Стабильность кристаллической структуры, отвечающая соединению $ZrTiO_4$, была проверена по рентгенограмме соединения, полученной при 1300° С и не показавшей каких-либо

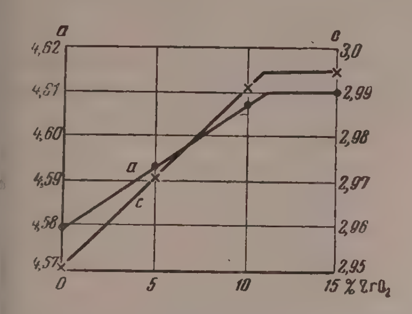


Рис. 1. Зависимость параметров решетки рутила от концентрации ZrO_2

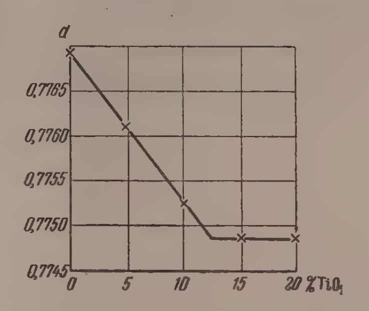


Рис. 2. Зависимость межплоскостного расстояния решетки моноклинической ZrO_2 от концентрации TiO_2

зменений, по сравнению с рентгенограммой, снятой при комнатной температуре. В табл. 3 приведены значения межплоскостных расстояний (d) относительных интенсивностей (I), определенных визуально. Сравнение начений, приведенных в табл. 3, и нных Брауна и Даувеза, а также охенора с соавторами, показало хорошее совпадение межплоскостных сстояний и интенсивностей. По данным [5] соединение $ZrTiO_4$, существу- в двух полиморфных формах, зависящих от характера тепловой обработки: при медленном охлаждении олучается орторомбическая структура с параметрами решетки a=4,806 b=5,032 Å и c=5,447 Å.

Кроме существования соединения TiO_4 данные табл. 2 показывают разование твердых растворов типа тила и моноклинической ZrO_2, ти- искаженного флуорита. Граница ердого раствора рутила, при температуре 1400°, была определена по изменению параметров решетки (рис. 1).

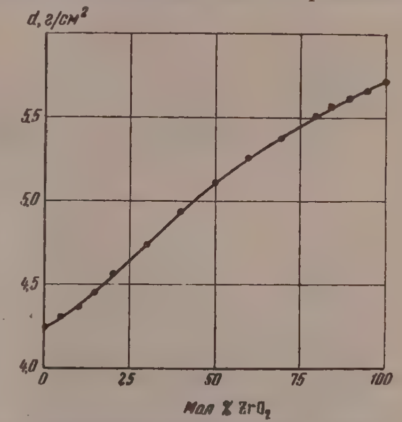


Рис. 3. Зависимость удельного веса от состава в системе TiO_2—ZrO_2

раница твердого раствора моноклинической ZrO_2 при 1400° определялась по изменению межплоскостного расстояния для одной и той же линии в области больших углов, которое приводится на рис. 2. Границы ердых растворов рутила и ZrO_2, как это следует из рис. 1 и 2, располаются для фазы рутила между 11—12 мол. % ZrO_2, а для моноклинической O_2 между 12—13 мол. % TiO_2. С увеличением температуры граница ердого раствора типа рутила сдвигается в сторону большего содержания TiO_2.

Зависимость удельного веса от состава в системе, отожженной при 00° С, приведена на рис. 3.

Кривая зависимости удельный вес — состав имеет несколько точек перегиба, указывающих на изменения фазового состава. Точка

перегиба, отвечающая составу 50% TiO_2 +50% ZrO_2, с удельны весом 5,11 *г/см*³, указывает на образование соединения $ZrTiO_4$, что согла суется с данными рентгеноструктурного анализа. Точки перегиба у край них составов, очевидно, отвечают границам твердых растворов.

Измерение термического расширения производилось на образцах со ставов с содержанием TiO_2 от 0 до 50 мол. %. На рис. 4 приведены кривы относительного расширения образцов, обожженных при 1500° С, полу ченные при нагревании со средней скоростью 200° в час.

Известно, что моноклиническая двуокись циркония при нагреве выш 1000° С превращается в тетрагональную модификацию, с значительны

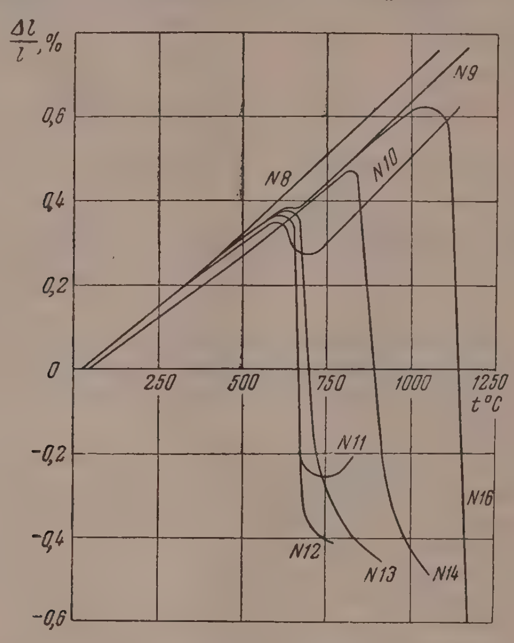


Рис. 4. Относительное расширение образцов составов 8—16

уменьшением объема. Температура модификационного перехода ZrO_2 мон ⇄ ⇄ZrO_2 тетр, как видно из рис. 4, сдвигается при увеличении концен трации TiO_2 от 1050° для ZrO_2 до 650° при концентрации TiO_2, равно 15 мол. %. Дальнейшее увеличение концентрации TiO_2 не изменяет тем пературу модификационного перехода, но резко уменьшает связанны с ним объемный эффект. При концентрации TiO_2 — 45% эффект модифи кационного перехода слабо заметен, а в составе 50% TiO_2 + 50% ZrO полностью отсутствует.

Э л е к т р и ч е с к и е с в о й с т в а. Диэлектрическая проницае мость поликристаллических образцов рутила, определенная на образцах обожженных при 1400° С, с учетом закрытой пористости, равна 10 вместо 114, как это следует из усреднения данных Шмидта для монокриста лов. Отличие экспериментальной от рассчитанной величины ε, наиболе вероятно, вызвано примесями, образующими при спекании стеклообразну фазу. Величина температурного коэффициента ε для тех же образцов равн —770·10⁻⁶. Моноклиническая двуокись циркония имеет диэлектриче скую проницаемость, равную 18, и небольшое положительное значени температурного коэффициента ε=+80·10⁻⁶. На рис. 5 приводится зави симость ε и температурного коэффициента ε от состава. Величина tg δ и

всех составах системы при некоторых условиях, зависящих от температуры и газовой среды при обжиге, незначительна и колеблется в пределах $3-6 \cdot 10^{-4}$. В области, прилегающей к TiO_2, до 10 мол. % ZrO_2, величина ε практически не меняется, а значение температурного коэффициента по абсолютной величине несколько увеличивается. Дальнейшее увеличение содержания ZrO_2 приводит к резкому уменьшению ε и абсолютного значения ТКε. Плавная зависимость температурного коэффициента ε претерпевает излом у соединения $ZrTiO_4$. Значение ε и температурного коэффициента в области, прилегающей к ZrO_2, изменяются значительно медленнее, чем это можно ожидать для гетерогенной смеси кристаллов ZrO_2 и соединения $ZrTiO_4$, вследствие образования твердого раствора. Соединение $ZrTiO_4$ имеет диэлектрическую проницаемость, равную 39, и небольшое отрицательное значение температурного коэффициента ε, равное $-110 \cdot 10^{-6}$.

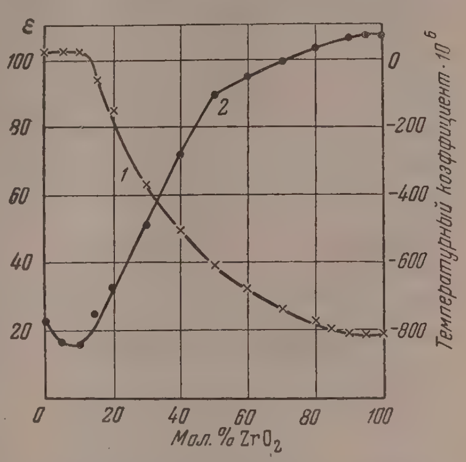


Рис. 5. Зависимость *1*—ε и *2*—температурного коэффициента ε от состава в системе TiO_2—ZrO_2

По своим электрическим свойствам система TiO_2—ZrO_2 из-за образования соединения $ZrTiO_4$ может быть разделена на две: TiO_2—$ZrTiO_4$ и $ZrTiO_4$—ZrO_2. В каждой из них, при учете образования твердых растворов, зависимости ε и температурного коэффициента ε от состава должны удовлетворять закономерностям для гетерогенной смеси. Соответствующий расчет показал, что экспериментальные и рассчитанные значения ε и температурного коэффициента ε находятся в хорошем согласии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные рентгеноструктурного анализа, термического расширения, удельного веса и электрических свойств согласуются между собой и показывают, что в системе TiO_2—ZrO_2 образуются твердые растворы типов рутила и ZrO_2 (структура искаженного флуорита) и соединение $ZrTiO_4$. Если бы в системе TiO_2—ZrO_2 не образовалось соединения $ZrTiO_4$, то вся область составов между твердыми растворами состояла бы из гетерогенной смеси кристаллов TiO_2 — твердый раствор и кристаллов ZrO_2— твердый раствор, обладающих модификационным переходом. В этом случае на кривых термического расширения всех составов, включая состав 50% TiO_2 % + 50% ZrO_2, должен был бы наблюдаться излом, характеризующий модификационный переход. Однако уже на кривой расширения состава 55% ZrO_2 + 45% TiO_2 этот излом слабо заметен и выражен в виде небольшой площадки, а у состава, отвечающего соединению $ZrTiO_4$, полностью отсутствует.

Практическое применение материалов, содержащих ZrO_2 и TiO_2 в примерно эквимолекулярных количествах, было бы невозможно из-за малой механической прочности и растрескивания изделий. Применение же их в производстве возможно благодаря существованию соединения $ZrTiO_4$.

Образование твердого раствора рутила и изменение его параметров с увеличением концентрации ZrO_2 согласуются с данными Брауна и Даувез и других авторов.

В отношении фазовых границ в области, прилегающей к ZrO_2, суще-

ствует значительное расхождение. Соумен и Эндрьюс, пользуясь методо закалки, нашли, что, начиная от температуры 1300 до 2050°, существу постоянная граница твердого раствора, расположенная примерно у 17 мол. % TiO_2, а рентгенографированием при высоких температурах опр делили смещение границы твердого раствора от 7,5% при 1200° до 47 TiO_2 при 1600°.

Браун и Даувез, работавшие методом закалки, считают, что грани тетрагонального твердого раствора ZrO_2 при температуре выше 100 находится при 40 мол. % TiO_2 не зависит от температуры, хо этому противоречат их собстве ные данные ренгеноструктурно анализа.

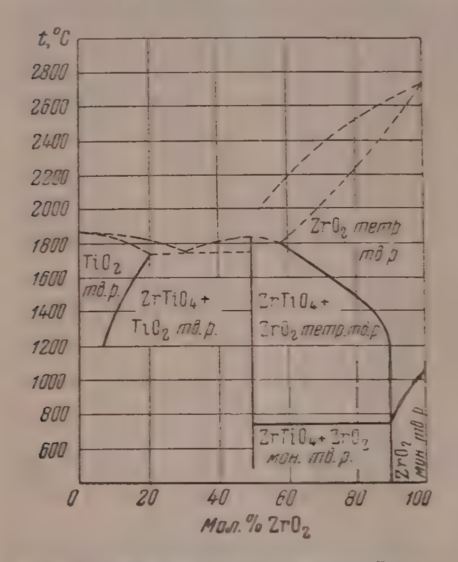


Рис. 6. Предполагаемая диаграмма фазового равновесия в системе TiO_2—ZrO_2

Сопоставляя наши результа с данными вышеуказанных авт ров, мы пришли к выводу, что п низких температурах устойчи существует твердый раствор Zr с содержанием TiO_2 9—11% и ч граница его смещается с увелич нием температуры, достигая пр мерно 40 мол. % при температу 1750° С.

В качестве доказательств мо но привести следующее:

1. Кривые термического расп рения, полученные нами на обр цах, обожженных при 1500°, казывают, что температура мо фикационного перехода уме шается при увеличении содерж ния TiO_2 до 15%, а на образц обожженных при 1760°, по данн Брауна, смещение температуры модификационного перехода происхо до содержания 40% TiO_2. Это отличие может быть только результа смещения границы растворимости при увеличении температуры.

2. Рентгенограмма образца, содержащего 30% TiO_2, полученная температуре 1300°, показывает существование двух фаз: тетрагональ ZrO_2 и соединения $ZrTiO_4$.

Если принять за основу диаграмму Кохенора с соавторами, то сог но вышеприведенным данным наиболее вероятная диаграмма фазов равновесия имеет вид, приведенный на рис. 6.

Совершенно очевидно, что твердые растворы в системе построены типу замещения.

Электрические свойства согласуются с фазовым составом в систе Наличие химического соединения особенно заметно проявляется в з симости температурного коэффициента ε от состава. Незначитель изменение ε и температурного коэффициента в области твердых раств обусловлено примерно одинаковыми электронными поляризуемост ионов Ti^{4+} и Zr^{4+}. Некоторое увеличение температурного коэффициен в области твердого раствора рутила связано с ограничивающим влиян ZrO_2 на электронные процессы в рутиле [8]. Известно, что зависимос от температуры для рутила имеет нелинейный характер; температур коэффициент ε в области отрицательных температур значительно вышает значения ТКε в положительной области температур. Доба ZrO_2 придают зависимости ε от температуры более линейный хара благодаря чему увеличивается температурный коэффициент ε (абсо ное значение) в области положительных температур.

Для практических целей могут быть использованы все составы, лежащие в области между TiO_2 и соединением $ZrTiO_4$, ввиду отсутствия в них модификационных превращений.

ВЫВОДЫ

1. В системе $TiO_2—ZrO_2$ установлено образование соединения $ZrTiO_4$ и твердых растворов рутила и ZrO_2 на границах системы. При температуре 1400° граница твердого раствора рутила располагается между 11 и 12 мол. % ZrO_2, а тетрагональной ZrO_2 около 15% TiO_2. Границы твердых растворов сдвигаются при увеличении температуры в сторону больших концентраций растворяемого компонента.

2. Изучены электрические свойства в системе $TiO_2—ZrO_2$. Найдено, что соединение $ZrTiO_4$ имеет ε, равную 39, и температурный коэффициент, равный $—110\cdot10^{-6}$.

Поступила
27. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

H. Wartenberg u. W. Gurr, Zs. anorg. u. allg. Chem., 196, 381, 1931.
W. Büssem, C. Schusterius u. A. Ungewis., Ber. Ker. Ges., 18, 483, 1937.
A. G. Sowman a. A. J. Andrews, Journ. Amer. Ceram. Soc., 34, 298, 1951.
F. Brown a. P. Duwez. Journ. Amer. Ceram. Soc, 37, 129, 1954.
L. W. Coughanour, R. S. Roth a. V. A. De Prosse, Journ. Res. Nat. Bureau Stand., 52, 37, 1954.
Д. М. Казарновский, Вестник электропромышленности, № 5—6, 1945.
Ruff u. Ebert, Zs. anorg. u. allg. Chem., 180, 26, 1929.
Я. М. Ксендзов, Журн. техн. физики, 20, 117, 1950.

THE PHYSICO-CHEMICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THE SYSTEM $TiO_2—ZrO_2$

Ya. M. Ksendzov and *V. G. Prokhvatilov* (*Leningrad*)

Summary

It has been found that in the system $TiO_2— ZrO_2$ the compound $ZrTiO_4$ is formed and at the boundaries of the system there exists a solid solution of rutile and ZrO_2. At 1400° C, the solid solution of rutile is situated between 11 and 12 mole% of ZrO_2, whereas tetragonal ZrO_2 is present at about 15% TiO_2. On raising the temperature the solid solution boundaries are shifted towards higher solute concentrations. The electrical properties (ε, TKε, tg δ) of the system $TiO_2— ZrO_2$ have been studied. It was found that for $ZrTiO_4$ the value of ε is 39 and of TKε, $110\cdot10^{-6}$.

О МЕХАНИЗМЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ПОД ТОНКИМИ СЛОЯМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

И. Л. Розенфельд и Т. И. Павлуцкая

Скорость коррозионного процесса определяется в общем случае тремя фактора катодным поляризационным сопротивлением, анодным поляризационным сопроти лением и омическим сопротивлением [1, 2]. Коррозия металлов в неразмешиваем и слабо размешиваемых нейтральных электролитах протекает, как правило, с кат ным ограничением. Металлы, способные переходить в пассивное состояние, кор дируют со смешанным ограничением.

Работами Г. В. Акимова и А. И. Голубева [3], А. Н. Фрумкина и В. Г. Леви [4] было установлено, что влияние омического фактора на величину коррозионно тока микроэлементов обычно ничтожно. Модельными расчетами было показан что омическое падение потенциала для различных микроэлементов составляет всего 1 до 13 mV [4]. На малое влияние омического фактора при работе макропар указ вается в работе Н. Д. Томашова и М. А. Тимоновой [5].

Несмотря на то что электрохимическая природа атмосферной корр зии является доказанной, кинетика электродных реакций, протекающ в тонких пленках, ввиду встречающихся экспериментальных трудносте изучена еще недостаточно. Отсутствует методика расчета контролиру щего фактора для коррозионных элементов с электродами, лежащими в о ной плоскости и покрытыми тонкими слоями электролита. Все э привело к тому, что характер коррозионного процесса, протекающе в атмосфере, а также и роль омического фактора, оказались совершен не освещенными в литературе. Имеются лишь указания Н. Д. Томашо [6], основанные на общих теоретических предпосылках о том, что при вла ной атмосферной коррозии надо ожидать значительного преобладан анодного и омического контроля над катодным.

Основные закономерности протекания электрохимических реакций тонких пленках электролита освещены в предыдущих наших статьях [7,8

Настоящая статья посвящена выяснению механизма коррозии мета лов в тонких пленках электролитов и установлению количественных да ных по характеру ограничивающего фактора.

Методика исследования заключалась в изучении работы моделей короткозамк тых коррозионных пар с электродами, лежащими в одной плоскости, с определени распределения по поверхности модели потенциалов и плотности тока. Приме особый метод построения коррозионных диаграмм, мы получили количественные д ные о характере контролирующего фактора коррозионного процесса, протекающ в тонких пленках электролитов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КОРОТКОЗАМКНУ МОДЕЛЕЙ

Работа проводилась с моделями медь — цинк с равной площадью электродо медь — железо с соотношением площадей катода и анода 100 : 1 и 1 : 100. Изуче потенциалов производилось в пленках электролита 0,1 N NaCl, толщиной в 70 и 16 для сравнения такие же измерения проводились на моделях, погруженных в элект лит. Использовалась примерно та же методика эксперимента, что и в работе Г. В. А мова и А. И. Голубева [3] с тем отличием, что все работы с тонкими пл ками проводились в герметически закрытой, хорошо термостатируемой камере, вл ность воздуха в которой постоянно поддерживалась 98% [9]. Электролитический к с очень тонким капилляром (диаметра 50 μ), соединенный с каломельным полуэле том, передвигался при помощи микроманипулятора по поверхности электродов в го зонтальном направлении. Измерения проводились с границы контакта электродов и

расстоянии от него 0,15; 0,3; 0,6 *мм* и т. д. с постепенным увеличением расстояния. Потенциалы измерялись через 5, 10, 30, 60 мин. Затем строились кривые распределения потенциалов по длине электродов. По оси абсцисс откладывалась длина электродов, а по оси ординат — потенциалы анода и катода.

На рис. 1 представлены результаты измерений потенциалов в различных участках поверхности прямоугольной модели медь—цинк*. Сравнение кривых распределения потенциалов указывает на сильное изменение градиента потенциалов в тонких пленках электролита, в то время как в объеме раствора градиент потенциала обнаруживается весьма слабо. Наиболее сильное изменение потенциала происходит на катоде (медь), анод же (цинк) совершенно не поляризуется. Небольшой сдвиг потенциала цинка в отрицательную сторону, наблюдающийся в зоне, прилегающей

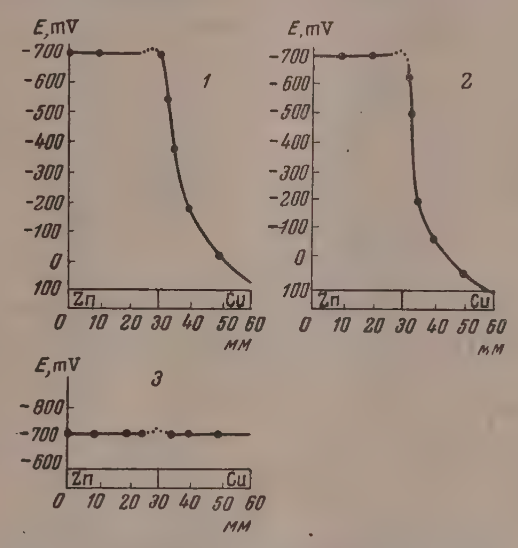


Рис. 1. Распределение потенциалов на прямоугольной модели медь — цинк (1 : 1) в 0,1 *N* NaCl. *1* — в 165 μ пленке; *2* — в 70 μ пленке; *3* — в объеме раствора. По оси абсцисс отложена длина образца

непосредственно к месту контакта металлов, может быть объяснен аномальным ходом кривой анодной поляризации цинка.

На рис. 2 и 3 представлены кривые распределения потенциалов на поверхности двух моделей медь—железо с электродами в виде дисков и соотношением площадей 100:1 и 1:100, причем расположение электродов по отношению друг к другу менялось.

Рис. 2 относится к тому случаю, когда основным электродом является медь, в центре которого помещен второй электрод — железо; на рис. 3 центральным электродом является медь, периферийным — железо. В объеме раствора наиболее сильная катодная поляризация наблюдается у границы контакта электродов; на расстоянии же 7—8 *мм* от границы контакта потенциал катода совершенно не меняется. В пленке электролита имеется непрерывное изменение потенциала на значительном протяжении длины катода и лишь к периферии он перестает меняться. Разность потенциалов на поверхности катода между участками, примыкающими непосредственно к контакту, и участками, удаленными на 26 *мм* от него, составляет в объеме раствора 46 mV, в пленке—240 mV.

* Непосредственно вблизи контакта измерения потенциалов делались через каждые 0,15 *мм*.

При рассмотрении кривых, изображенных на рис. 3, обращает на себя внимание пологий ход кривой распределения потенциалов на внешнем электроде. Последнее указывает на то, что железный анод, работающий в паре с медным катодом, почти совершенно не поляризуется как в объеме, так и в тонкой пленке электролита.

Таким образом изучение кривых распределения потенциалов на моделях медь—цинк и медь—железо показывает на значительное изменение

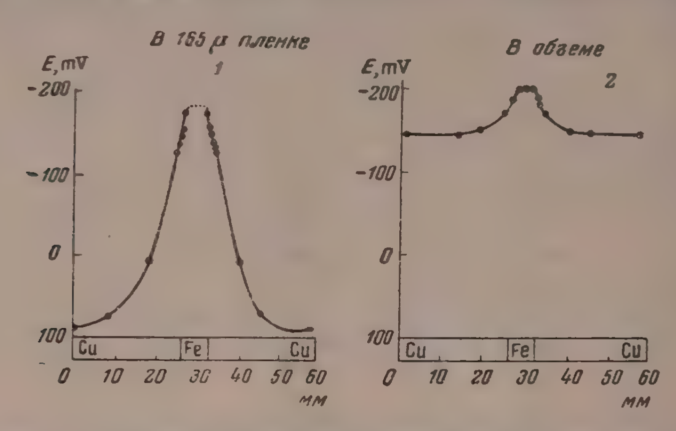


Рис. 2. Распределение потенциалов на модели медь — железо (100 : 1) с электродами в виде круглых дисков в 0,1 N NaCl. 1 — в 165 μ пленке; 2 — в объеме; по оси абсцисс отложена длина образца

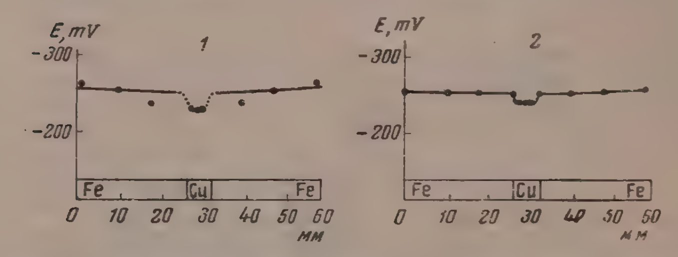


Рис. 3. Распределение потенциалов на модели медь — железо (1 : 100) с электродами в виде круглых дисков в 0,1N NaCl. 1 — в 165 μ пленке; 2 — в объеме. По оси абсцисс отложена длина образца

градиента потенциала в тонких пленках электролита по сравнению с объемом. Интересно при этом, что заметное изменение потенциалов вдоль поверхности модели наблюдается лишь на электроде, являющемся катодом пары. Цинковый же анод, так же как и железный, в тонких пленках электролитов практически ведет себя как и в погруженном состоянии, т. е. почти не поляризуется.

ЗАВИСИМОСТЬ СИЛЫ ТОКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЫ ОТ ПЛОЩАДИ ЭЛЕКТРОДОВ

Сила тока, возникающая между электродами модели, определялась непосредственно из опыта, для чего электроды, находящиеся в одной плоскости, отделялись друг от друга тонким слоем изолятора, а ток определялся чувствительным прибором. Зависимость силы тока от площади электродов изучалась на модели медь — железо в пленках электролита, толщиной 70 и 165 μ, и в объеме раствора. Электролитом служил 0,1 N раствор NaCl. Изменение площади электродов производилось посредством изоляции лаком части поверхности внешнего электрода.

Из рис. 4 видно, что сила тока пары, работающей в объеме электролита, аходится в прямой зависимости от площади катода. Такая прямолиней- ая зависимость была установлена ранее в работах Г. В. Акимова с сотруд- иками [10] при изучении работы локальных гальванических пар в усло- иях полного погружения. В тонкой пленке электролита (165 μ), как идно из рис. 4, прямолинейная зависимость силы тока от площади катода нарушается. В 70 μ пленке рост тока с увеличением площади катода уменьшается еще в большей степени.

Зависимость силы тока коррозионной пары от площади анода изобра-

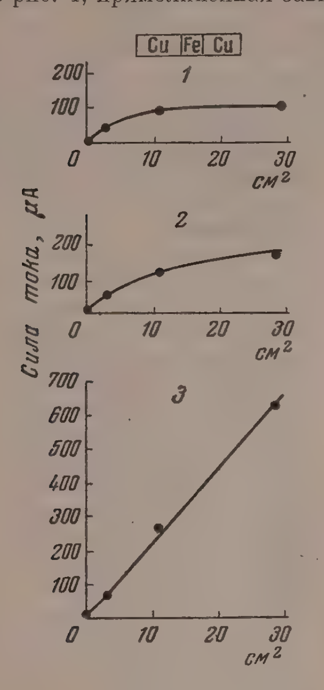


Рис. 4

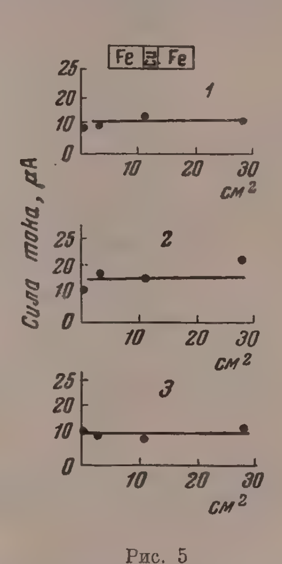


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость силы тока пары медь — железо от площади катода в 0,1 *N* NaCl. *1* — в 70 μ пленке; *2* — в 165 μ пленке; *3* — в объеме

Рис. 5. Зависимость силы тока пары медь — железо от площади анода в 0,1 *N* NaCl. *1* — в 70 μ пленке; *2* — в 165 μ пленке; *3* — в объеме

жена на рис. 5. Из приведенного графика видно, что увеличение площади нода не приводит к изменению силы тока. Отсюда можно заключить, что оляризация анода в 0,1 *N* раствор NaCl совершенно отсутствует как в бъеме электролита, так и в тонких пленках этого раствора. Последним одтверждается вывод об отсутствии анодной поляризуемости цинка и елеза в тонких пленках раствора хлористого натрия, полученный из ривых распределения потенциалов.

Таким образом результаты экспериментов позволяют сделать весьма ажный вывод по механизму работы пары железо—медь под тонкими плен- ами раствора хлористого натрия: коррозионный ток такой пары опре- еляется лишь скоростью протекания катодной реакции и не зависит от корости протекания анодной реакции, поскольку железо совсем не поля- изуется. Этот вывод, как будет показано ниже, справедлив и по отноше- ию к коррозии железа в отсутствие медного контакта.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА

Вопрос о количественном распределении тока по поверхности коррозионного элемента имеет большое значение в связи с определением характера разрушения анода и установлением механизма коррозии. Имея кривые распределения потенциалов по поверхности электродов и поляризационные кривые, можно установить распределени плотности тока на модели коррозионного элемента.

На рис. 6 представлены кривые распределения плотности тока н прямоугольной модели медь — цинк в 0,1 N растворе NaCl, построенны по данным поляризационных кривых и кривых распределения потенциалов. Так как цинковый анод почти не поляризуется, то характер распределени плотности тока на аноде долже определяться поляризационным характеристиками катода. Ка было показано ранее [7, 8], по ляризуемость катода сильно падае при переходе от объема к пленкам вследствие облегчения диффузи кислорода к катоду. Это, свою очередь, должно менять распределение плотности тока н электродах. Обращает на себя вни мание тот факт, что максималь ный ток на границе контакта при ходится на элементы, работающи не в объеме электролита, а в то ких пленках, причем чем тоньш слои электролита, тем выше знач ние максимального тока. Послед нее становится понятным, есл учесть, что на границе контакт омическое сопротивление практи чески равно нулю, и величина то определяется лишь поляризацие Если учесть, что поляризуемос анода ничтожна и не меняется при переходе от объема к пленкам, а поля ризуемость катода с уменьшением пленки уменьшается, то величина то при $R \to 0$ будет тем выше, чем тоньше пленка электролита. На коне ном расстоянии от границы контакта уже сказывается увеличение ом ческого сопротивления пленки электролита, и ток падает по мере умен шения толщины пленки. Если величину площади, ограниченную кривы распределения плотности тока и осями координат, умножить на значен масштабного фактора по току, то мы получим суммарный коррозионн ток. Для объема он составляет 612 μA, для 165 μ пленки — 330 μA, д 70 μ пленки — 296 μ A. Плотность же тока на границе электродов рав в объеме раствора 104 μ A/см², в 165 μ пленке — 185 μ A/см², в 70 пленке — 295 μA/см².

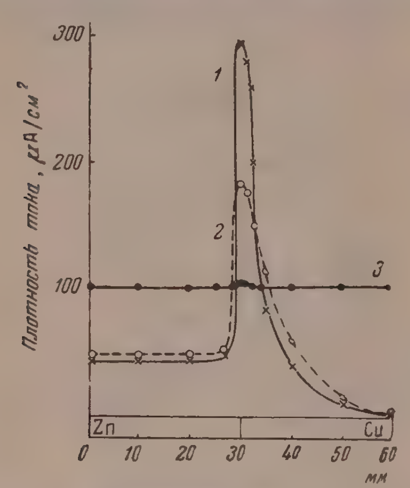


Рис. 6. Распределение плотности тока на прямоугольной модели медь — цинк (1 : 1) в 0,1N NaCl. *1* — в 70 μ пленке; *2* — в 165 μ пленке; *3* — в объеме

Таким образом, хотя общий коррозионный ток для электродов, г груженных в электролит, выше, чем для электродов, работающих в то ких пленках электролита, наиболее интенсивное разрушение ано вдоль границы контакта будет совершаться в тонких слоях электроли

Из изложенного выше вытекает весьма важный вывод для теории практики атмосферной коррозии.

Вследствие того что анодная поляризация многих металлов даже в то ких слоях ничтожна, а катодная поляризация по мере уменьшения то щины слоя электролита значительно уменьшается, в тонких слоях з метные разрушения возможны непосредственно вблизи контакта разнор ных металлов или вблизи катодного включения, если речь идет о спла

Коррозия в тонких слоях может сконцентрироваться в основном вбл

і контакта, если только большая плотность тока не приведет к появлению анодной пассивности. Очевидно, заключение о допустимости того ли иного контакта разнородных металлов в атмосферных условиях неправильно делать на основе исследования поведения контактных пар объеме электролита.

ИЗМЕНЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА

В короткозамкнутых коррозионных парах, расположенных в одной плоскости, ути тока — наименьшие у границы контакта и наибольшие на концах электродов, е. ток на своем пути преодолевает различное сопротивление. Очевидно, что сопровление для различных участков локального элемента в тонких пленках электротов должно изменяться более сильно, чем на элементе, погруженном в электрот. Это очевидное положение не дает, однако, указаний насколько, в количественном

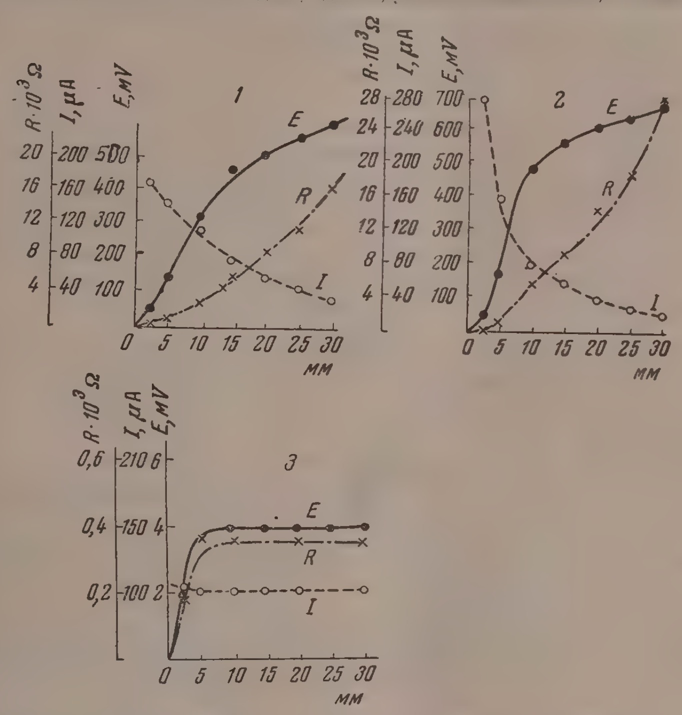


Рис. 7. Кривые изменения E, I и R на катодном участке прямоугольной модели медь — цинк (1 : 1) в 0,1N NaCl. *1* — в 165 μ пленке; *2* — в 70 μ пленке; *3* — в объеме. По оси абсцисс отложено расстояние между электродами

ношении, сопротивление коррозионного элемента, покрытого пленкой электролита, дет отличаться от сопротивления элемента, погруженного в электролит. Рассчить это сопротивление, подобно тому как это было сделано В. Г. Левичем и А. Н. Фрумным [5], не представляется возможным, и потому мы пошли по пути экспериментльного решения задачи. Имея кривые распределения потенциалов на модели и криіе распределения плотности тока, можно рассчитать величину и характер изменения противления на различных участках модели [3]. При этих расчетах делается : совсем обоснованное допущение о полукруговых путях тока, но при определении ков коррозии оно применимо [11].

На рис. 7 приводятся кривые изменения разности потенциалов, силы ока и сопротивления между анодными и катодными участками в зависиости от расстояния.

Из рисунка видно, что сопротивление элемента, погруженного в объем ектролита, изменяется только вблизи контакта и затем практически тается постоянным.

В тонких пленках электролитов разность потенциалов между кат(о)ными и анодными участками все более нарастает по мере увеличения р(а)стояния между ними, а ток падает, благодаря все увеличивающемуся п(а)дению потенциала в электролите. Толщина пленки мало сказывается (на) изменении сопротивления на участках, непосредственно прилегающ(их) к границе контакта; на конечном расстоянии от него сопротивление т(ем) выше, чем тоньше пленка электролита.

Если сопротивление на расстоянии 10 *мм* в объеме электролита рав(но) 350 Ω, то в 165 μ пленке достигает 3200 Ω, а в пленке 70 μ—6000 Ω. Та(кое) быстрое возрастание сопротивления, естественно, должно привести к (бо)лее быстрому падению потенциала в тонких слоях, что и наблюдает(ся) (рис. 7). Однако это не должно создавать ложного представления о налич(ии) в тонких слоях значительных омических падений потенциала. Достаточ(но) сравнить начальную разность потенциалов электродов элемента мед(ь)—цинк, со значениями омического падения потенциалов в пленках, что(бы) убедиться в этом.

Если учесть, что начальная разность потенциалов между электрода(ми) равна 800—850 mV, а омическое падение потенциала в тонких слоях эле(к)тролита даже на расстоянии 2,5 *мм* от места контакта составляет 40—50 m(V), то следует заключить, что работа реального коррозионного элемента до(л)жна определяться и в тонких слоях электролита не омическим падени(ем) потенциала, а поляризацией. Очевидно, что лишь при значительном ра(с)стоянии между электродами, исчисляющемся 8—10 *мм*, омическое па(де)ние потенциала может стать соизмеримым с поляризацией.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРА ПОЛЯРИЗАЦИИ И СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫМ И ОМИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ

Анализ работы локальных элементов в объеме раствора достаточно полно ос(ве)щен в литературе [1, 2, 5, 12].

Однако метод расчета контролирующего фактора, предложенный для элемен(тов) с пространственно разделенными электродами, не может быть применен для корро(зи)онного элемента с электродами, находящимися в одной плоскости и работающи(х) под тонкими слоями электролита, так как для электродов, лежащих в одной плоскос(ти), омическое падение потенциала, благодаря наличию различных путей тока, меняет(ся) от участка к участку. Последнее не позволяет строить на основании поляризацион(ных) кривых коррозионные диаграммы в координатах потенциал — сила тока для разл(ич)ных соотношений площадей, подобно тому как мы это делаем для моделей с простр(ан)ственно разделенными электродами. Отсюда не представляется возможным и опре(де)лить долю каждого вида сопротивления в коррозионном элементе. Поскольку эфф(ек)тивность работы отдельных участков электродов неодинакова, не может быть одно(го) значения, которое будет характеризовать вид контролирующего фактора для все(го) элемента.

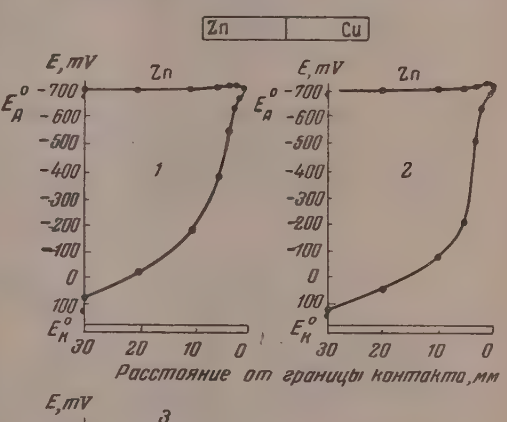
Таблица

Относительные доли (в %) анодного, катодного и омического сопротивления в элементе медь—цинк (1 : 1) в 0,1N растворе хлористого натрия

Расстояние от границы контакта, *мм*	В объеме			В пленке, толщиной					
				165 μ			70 μ		
	А	Ом	К	А	Ом	К	А	Ом	К
0,25	0	0,26	99,74	0	1,8	98,2	0	1,7	98,3
0,50	0	0,35	99,65	0	4,7	95,3	0	4,0	96,0
0,75	0	0,37	99,63	0	4,9	95,1	0	4,5	95,5
1,00	0	0,42	99,58	0	5,5	94,6	0	5,1	94,9
1,50	0	0,47	99,53	0	7,4	92,6	0	6,8	93,2
2,00	0	0,47	99,53	0	9,8	90,2	0	9,1	90,9
3,00	0	0,70	99,30	0	18,4	81,6	0	21,0	79,0
5,00	0	0,70	99,30	0	40,0	60,0	0	56,7	43,3
10,0	0	1,17	98,83	0	64,6	35,4	0	70,1	29,9

Предлагаемый метод расчета соотношения между поляризационным и омическим сопротивлением, т. е. факторов, определяющих общую скорость коррозионного процесса, основан на принципе использования кривых распределения потенциалов по поверхности элемента (рис. 1).

Имея кривые распределения потенциалов, можно методом совмещения анодных и катодных кривых на одном графике построить диаграмму для коррозионного элемента с любым соотношением площадей. Такие диаграммы для пары медь—цинк (1:1), работающей в тонких пленках и в объеме 0,1N раствора NaCl, представлены на рис. 8. Из диаграмм наглядно видно, каким образом меняется разность потенциалов между участками анода и катода вследствие омического падения потенциала в электролите. Очевидно, что на границе контакта электродов омическое падение потенциала практически равно нулю, и потенциал катода равен потенциалу анода. По мере удаления от границы контакта градиент потенциала увеличивается. Отрезок, полученный от пересечения кривых распределения потенциалов на аноде и катоде с перпендикуляром, восстановленным из любой точки модели, есть не что иное, как омическое падение потенциала между плоскими электродами, находящимися на определенном расстоянии от границы контакта. Наклон кривых распределения потенциалов на аноде и катоде характеризует анодное и катодное поляризационное сопротивление. Такая своеобразная коррозионная диаграмма указывает, с одной стороны, на степень поляризации отдельных участков электродов элемента под действием тока, возникающего в самом коррозионном элементе, и, с другой стороны,—на изменение омического падения потенциала в электролите по мере удаления от границы контакта металлов. Сравнив потенциалы любого участка модели с начальным потенциалом электрода, можем судить о величине поляризации.



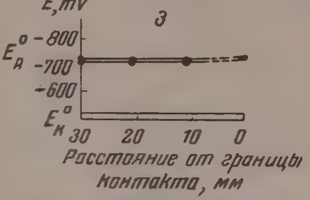


Рис. 8. Диаграммы для расчета вида контроля коррозионного процесса на прямоугольной модели медь — цинк (1 : 1) в 0,1N NaCl. *1* — в 165 μ пленке, *2* — в 70 μ пленке, *3* — в объеме

Из диаграмм видно, что как в объеме, так и в тонких пленках электролита начальная разность потенциалов расходуется в основном на преодоление катодного поляризационного сопротивления. Поскольку цинковый анод совершенно не поляризуется в 0,1 N растворе NaCl, даже в тонких пленках анодного сопротивления нет. Омическое падение потенциала проявляется лишь в тонких пленках и растет по мере удаления от границы контакта электродов; на расстоянии 0,25 *мм* оно составляет 1—2% от начальной разности потенциалов и лишь на расстоянии 10 *мм* становится соизмеримым с катодным поляризационным сопротивлением (см. табл. 1).

При учете того, что наиболее сильное разрушение анода макропары наблюдается непосредственно в месте контакта разнородных металлов, а в микросистемах—по границам включений, определение характера сопротивления коррозионного процесса имеет наиболее важное значение для участков, примыкающих непосредственно к контакту. Следует заклю-

чить, что ток пары медь—цинк в 0,1 N растворе NaCl и в пленках это[го] раствора определяется в основном катодной поляризацией.

На рис. 9 представлены диаграммы для модели медь—железо с электр[о]дами в виде дисков с отношением площади катода к площади анода 100:[1]. Так как радиус анодной составляющей (железа) был равен 3 *мм*, крива[я] изменения потенциалов для железа имеет протяженность на оси абсци[сс] всего лишь 3 *мм*; потенциалы катодной составляющей (меди) отложены [на] участке длиной в 27 *мм*.

Характер ограничения коррозионного процесса для металлов пар[ы] медь—железо в тонких пленках 0,1N раствора NaCl, так же как и в объем[е]

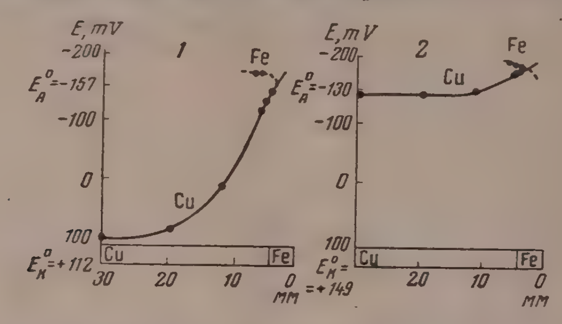


Рис. 9. Диаграммы для пары медь — железо (100 : 1) в 0,1 N NaCl. 1 — в 165 μ пленке, 2 — в объеме раствора

раствора, является в основном катодным. На расстоянии 0,25 *мм* от мес[та] контакта металлов омическое падение потенциала составляет для плен[ки] толщиной в 165 μ 5—6% от начальной разности потенциалов, а для объем[а] 1—2% анодное поляризационное сопротивление для пленки указанно[й] толщины составляет 4—5%, а в объеме 2—3% (см. таб. 2). При сопоста[в]лении поляризационного сопротивления с омическим в объеме и плен[ке] следует отметить, что хотя омическое сопротивление в пленке электроли[та] значительно выше, чем в объеме, коррозионный ток в том и другом случа[е] определяется поляризацией (катодной).

Учитывая деполяризующее действие хлор-ионов по отношению к ано[д]ному процессу растворения железа, можно было думать, что относительн[о] большая доля катодного поляризационного сопротивления связана с те[м], что наши эксперименты проводились в растворах хлористого натрия. Опыт[ы], проведенные в пленках 0,1 N раствора Na_2SO_4 на моделях медь — желез[о] при соотношении площадей 100 : 1 и 1:100, показали, однако, что, несмотр[я] на некоторое увеличение анодного поляризационного сопротивления (10-11%), катодное поляризационное сопротивление и в этом случае опред[е]ляет коррозионный ток. Оно составляет 86—88% от начальной разност[и] потенциалов. Омическое падение потенциала равно 2—3%.

Окончательное подтверждение основной роли катодной поляризац[ии] в коррозионном процессе дают опыты, проведенные с моделью медь—желе[зо] в пленке (165 μ) дестиллированной воды, которая отличается высок[им] омическим сопротивлением и не обладает способностью нарушать пасси[в]ное состояние железа. Результаты этих опытов представлены [на] рис. 10. Измерение потенциалов в дестиллированной воде становило[сь] возможным после 2 час. выдержки электродов под пленкой влаги. Резул[ь]таты экспериментов показывают, что анодное поляризационное сопроти[в]ление в данном случае имеет большее значение, чем в разобранных выш[е] примерах. На расстоянии 0,25 *мм* от границы контакта металлов анодн[ое] поляризационное сопротивление сотавляет 26—27%, катодное 69—70%, омическое 3—5% (см. табл. 3).

Таблица 2

Относительные доли (в %) анодного, катодного и омического сопротивлений элемента медь—железо (100 : 1) в 0,1 N растворе NaCl

Расстояние от границы контакта, *мм*	В объеме			В пленке толщиной 165 μ		
	А	Ом	К	А	Ом	К
0,25	2,9	1,4	95,7	4,5	5,9	89,6
0,50	2,2	2,9	94,9	3,0	9,7	87,3
0,70	1,4	4,2	94,4	1,5	12,6	85,9
1,00	1,1	5,0	93,9	1,5	13,4	85,1
1,50	0,7	7,2	92,1	0,7	16,3	83,0
2,00	0,0	8,6	91,4	0,4	22,8	76,8
3,00	0,0	11,5	88,5	0,0	34,9	65,1

Работа пары медь—железо в пленке дестиллированной воды протекает о смешанному механизму—анодно-катодному при значительно преобладании последнего.

Было интересно выяснить, в какой мере полученные нами закономерности можно перенести на металлы, способные переходить в пассивное состояние и корродирующие в объеме электролитов в значительной степени с анодным ограничением. Для этой цели нами была изучена работа пары медь—алюминий (1:9) в 0,1 N растворе NaCl. Расчеты показали, что анодное поляризационное сопротивление на расстоянии 0,25 *мм* от границы контакта составляет в объеме раствора 14—15%, в 165 μ пленке 24—25%; омическое падение потенциала в объеме раствора практически равно нулю, а в 165 μ пленке 3—4%.

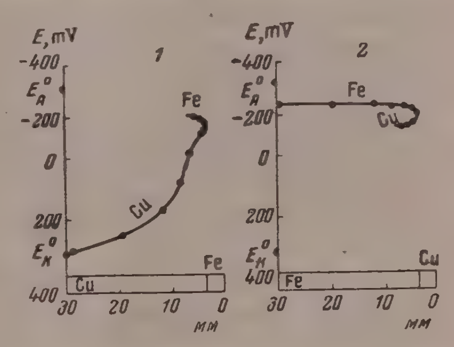


Рис. 10. Диаграммы для пары медь — железо в 165 μ пленке дестиллированной воды с отношением площади катода и площади анода: *1* — (100 : 1); *2* — (1 : 100)

Эти данные говорят, что переход от объема к пленкам для металлов, находящихся частично в пассивном состоянии, сопровождается возрастанием доли анодного поляризационного сопротивления. Однако и в данном случае катодная поляризация является основным фактором, определяющим коррозионный ток.

Таким образом анализ работы моделей коррозионных элементов показывает, что, несмотря на некоторое увеличение анодного и омического сопротивления в тонких пленках, работа макропар контролируется, как в хорошо проводящих средах, так и в слабо проводящих, катодным процессом. Роль омического фактора при работе коррозионных пар под тонкими слоями электролитов (до 70 μ), как и в объеме электролита, ничтожна.

Учитывая малые размеры микроэлементов, радиус которых обычно определяется величиной 10^{-4}—10^{-5} *см*, и такой же порядок величины расстояния между электродами, имеем все основания к тому, чтобы вывод о незначительном влиянии омического фактора на работу макроэлементов, покрытых тонкими слоями электролитов, распространить и на микроэлементы. В самом деле, если доля омического падения потенциала для макроэлектродов, отстоящих друг от друга на 0,25 *мм*, составляет в тонких пленках всего лишь 4—6%, то в элементах с аналогичными электродами, но разделенными расстоянием в 10^{-4} и 10^{-5} *см*, омическое

Таблица 3

Относительная доля (в %) анодного, катодного и омического сопротивлений элемента медь—железо в пленке дистиллированной воды толщиной 165 μ

Расстояние от границы контакта, *мм*	Cu — Fe (100 : 1)			Cu — Fe (1 : 100)		
	А	Ом	К	А	Ом	К
0,25	26,0	3,5	70,5	27,7	2,7	69,6
0,50	25,4	5,9	68,7	26,8	4,3	68,9
0,70	25,2	7,1	67,7	26,3	5,3	68,4
1,00	25,0	8,9	66,1	25,7	5,9	68,4
1,50	24,8	13,0	62,2	24,8	7,7	67,5
2,00	24,5	16,5	59,0	24,2	8,8	67,0
3,00	24,2	24,2	51,6	23,0	10,3	66,7

падение потенциала будет ничтожным. Поэтому работа коррозионных элементов будет определяться главным образом поляризацией.

Из изложенного выше следует заключить, что в атмосферных условиях, когда на поверхности металлов имеется видимая пленка электролита коррозионные процессы протекают в основном с катодным ограничением.

Несмотря на значительное облегчение поступления кислорода через тонкие слои электролитов, по сравнению с объемом, диффузия кислорода остается и в тонких слоях фактором, определяющим скорость коррозионного процесса.

По мере уменьшения толщины слоя электролита и перехода к разбавленным электролитам следует ожидать увеличения анодного поляризационного сопротивления, а также в некоторой степени и омического, однако в этом случае применительно к микроэлементам можно утверждать, что процесс будет протекать с анодно-катодным ограничением, а не с анодно-омическим.

ВЫВОДЫ

1. Изучено распределение потенциала и плотности тока на моделях коррозионных элементов, работающих под тонкими слоями электролитов.

При этом установлены следующие закономерности: а. Изменение потенциалов по поверхности наблюдается лишь на электроде, работающем в качестве катода, железо и цинк в 0,1 *N* растворах NaCl и Na_2SO_4 ведут себя практически, как неполяризуемые аноды; некоторое увеличение анодной поляризации наблюдается в дестиллированной воде, однако во всех случаях коррозионный ток элементов определяется скоростью протекания катодного процесса. б. Суммарный коррозионный ток элементов, работающих в тонких пленках, меньше, чем в объеме электролита, однако плотность тока на границе контакта больше в пленках, чем в объеме электролита, что при отсутствии поляризации анода и омического падения потенциала в электролите объясняется облегчением катодного процесса восстоновления кислорода.

2. Разработан метод расчета соотношения между омическим и поляризационным сопротивлением в коррозионных элементах. Показано, что омическое падение потенциалов между электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 0,25 *мм*, составляет в пленках (70—165 μ) 0,1 *N* растворов NaCl и Na_2SO_4, а также дестиллированной воде всего лишь 4—6% от начальной разности потенциалов.

Анодное поляризационное сопротивление элемента медь—железо на расстоянии 0,25 *мм* для пленок толщиной 165 μ составляет: в 0,1 *N* растворе NaCl 4—5%, в 0,1 *N* растворе Na_2SO_4 10—11% и в дестиллированной воде 26—27%.

Катодное поляризационное сопротивление во всех изученных электро-итах является наибольшим и составляет от 70 до 92%.

3. Вывод о незначительном влиянии омического падения потенциала электролите на коррозионный ток, полученный при изучении работы акроэлементов, можно распространить и на работу микроэлементов, по-скольку с уменьшением размеров электродов и расстояний между ними 10^{-4}—10^{-5} *см* омическое падение потенциала будет еще меньше, и работа ких элементов должна определяться лишь поляризацией.

4. При атмосферной коррозии, когда на поверхности металлов имеют-ı видимые пленки электролитов, процессы протекают с катодным огра-ичением. По мере перехода к весьма тонким слоям и разбавленным электро-итам следует ожидать увеличения анодного поляризационного, а также ического сопротивления. Однако и в этом случае применительно к икроэлементам можно утверждать, что ограничение будет анодно-ка-одным, а не анодно-омическим.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
10.I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1945.
. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
. А. И. Голубев и Г. В. Акимов. Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, Оборонгиз, 1950.
. В. Г. Левич и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 15, 748, 1941.
. Н. Д. Томашов и М. А. Тимонова, Журн. физ. химии, 22, 221, 1948.
. Н. Д. Томашов, Сборник «Атмосферная коррозия», Металлургиздат, 1951.
И. Л. Розенфельд и Т. И. Павлуцкая, ДАН, 91, 315, 1953.
И. Л. Розенфельд и Т. И. Павлуцкая, Труды Института физической химии, АН СССР, 1955.
И. Л. Розенфельд и Т. И. Павлуцкая, Заводск. лабор., 4, 437, 1955.
Г. В. Акимов, З. А. Вруцевич и Г. В. Кларк. Журн. физ. химии, 4, 1151, 1935.
Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941, стр. 664.
И. Л. Розенфельд, Замедлители коррозии в нейтральных средах, Изд-во АН СССР, 1953.

ON THE MECHANISM OF METAL CORROSION UNDER THIN LAYERS OF ELECTROLYTES

I. L. Rosenfel'd and *T. I. Pavlutskaya* (*Moscow*)

Summary

This study is devoted to the establishment of the mechanism of the corrosion of me-s under thin layers of electrolytes. On the basis of the potential and current density ributions the conclusion was drawn that the corrosion current of elements in thin ers of electrolyte (70—165 μ) is determined by the rate of the cathode process. The r-all corrosion current in thin layers is less than during complete immersion of the nent in the solution, but the current density at the site of contact of the electrodes igher for films than bulk solutions which in the absence of ohmic potential drop of anodic polarisation is explained by an increase in the effectiveness of the work he cathode.

A method is presenaed for calculating the ratio between the ohmic and polarization stance on the basis of which it is shown that the work of microelements in thin ers of electrolytes is determined not by the ohmic potential difference but by the po-zation.

ИЗУЧЕНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЛАВНЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА МЕТОДОМ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

И. В. Березин, Л. С. Вартанян, Б. Г. Дзантиев, Н. Ф. Казанская и Н. М. Эмануэль

Окисление циклогексана в жидкой фазе кислородом воздуха може служить хорошей модельной реакцией, на примере которой удается вскрыт основные закономерности процессов жидкофазного окисления предельны углеводородов. Эта реакция представляет также и практический интерес как возможный способ получения циклогексанона, циклогексанола и ади пиновой кислоты.

Изучение химизма и кинетики этой реакции привело к установлени некоторых основных закономерностей [1, 2], однако оставался нерешенны обширный круг вопросов, связанных с выяснением характера поведени в сфере реакции образующихся промежуточных веществ — гидроперекис циклогексила, циклогексанона и циклогексанола. Решение этих вопросо представляет тем больший интерес, что превращения промежуточны веществ в сфере реакции окисления других углеводородов также н исследованы.

В настоящей работе была сделана попытка проследить пути и скорост превращения циклогексанола и циклогексанона. Главными процессам в которые вступают эти вещества, образующиеся при окислении цикл гексана, являются реакции их окисления. До настоящего времени бы изучено окисление этих веществ в чистом виде [3—5]. Естественно, ч простое перенесение закономерностей, наблюдающихся в этом случа на химизм и кинетику их превращений в среде окисляющегося цикл гексана чаще всего будет неправильным. Поскольку циклогексанол и ци логексанон в процессе реакции непрерывно образуются и расходуютс единственным методом, позволяющим решить поставленную задачу, я ляется метод меченых атомов [6].

В настоящей работе проводилось окисление циклогексана с добавк ми радиоактивных циклогексанола и циклогексанона. По ходу реакц изучалась кинетика накопления продуктов (гидроперекиси циклогексил циклогексанона, циклогексанола, адипиновой кислоты и CO_2) и опре лялась их удельная молярная радиоактивность

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента. Окисление циклогексана проводил при температуре 155° и давлении 9 *атм* в стеклянной пробирке воздухом, обогащен кислородом (60% O_2). Схема установки изображена на рис. 1. Воздух проходил че вентиль *1*, стеклянный капилляр, припаянный ко дну пробирки из толстостен молибденового стекла, вентиль *2*, реометр и выпускался в атмосферу. Если б необходимость проанализировать отходящие газы на CO_2, то за реометром включа соответствующие поглотители. Пробирка помещалась в воздушную баню с элек нагревателем и двойными стеклянными стенками. Циркуляция воздуха в бане осу ствлялась вентилятором, при этом градиент температуры по высоте не превы 0,5—1°. Температура измерялась термопарой, помещенной внутри бани. В проби заливали 3 *мл* циклогексана с добавкой циклогексанона или циклогексанола. Вер часть пробирки была заключена в металлический кожух, служивший холодильни обеспечивающим конденсацию паров циклогексана. Охлаждение достигалось пр ванием воздуха, предварительно охлажденного до 0°.

При окислении циклогексана с добавками воспроизводимость концентраций

уктов была удовлетворительной, и это позволило вести изучение кинетики, прерывая еакцию в определенный момент времени и используя все содержимое реакционного осуда для анализа. Таким образом каждый опыт давал значения концентраций всех омпонентов для данного момента времени.

Определение концентраций продуктов реакции упрощалось тем, что из гидропереисей мы имели в основном лишь гидроперекись циклогексила, из кетонов — циклоексанон, из спиртов — циклогексанол и из кислот — адипиновую кислоту. Поэтому роводя количественные определения соответствующих функциональных групп, ы получали данные о содержании в смеси каждого из индивидуальных веществ.

Анализ на кетонную группу проводился гидроксиламиновым методом, причем водилась поправка на взаимодействие гидроксиламина с гидроперекисью циклогексила [7, 8]; анализ на спиртовую группу проводился с применением 3,5-динитробензоилхорида [9], анализ на гидроперекиси роводился йодометрически, причем вместо одного раствора йодистого калия применялся насыщенный раствор его в метиловом пирте [10]. Кислоты определялись титронием 0,1 N щелочью по фенолфталеину, O_2 в отходящем воздухе определялся по ривесу аскаритового патрона, причем возх предварительно освобождался от небольших количеств летучих кислот и влаги ропусканием через барботер с подкисленой водой и патрон с ангидроном.

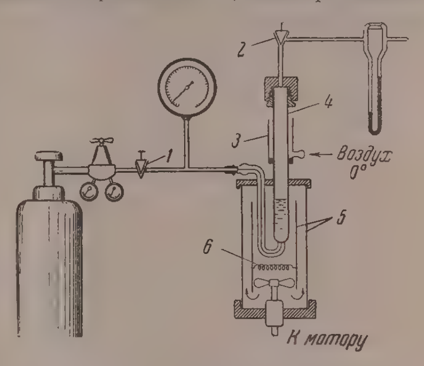


Рис. 1. Схема установки для окисления циклогексана под давлением. *1*, *2* — входной и выходной вентили; *3* — металлический кожух; *4* — толстостенная стеклянная пробирка; *5* — стеклянные цилиндры; *6*—нагреватель и вентилятор

Помимо определения концентраций продуктов было необходимо определять также радиоактивность отдельных компонентов меси. Для этой цели они выделялись в чиом виде или в виде производных, сжигаись до CO_2 по методу М. О. Коршун и М.И. лимовой [11]; CO_2 поглощался раствором ,25 M) гидроокиси бария, налитым в пробирку для центрифугирования. После поощения CO_2 осадок $BaCO_3$ центрифугиролся, тщательно отмывался кипящей детиллированной водой и абсолютным этиловым или метиловым спиртом. Отмытый осаок взбалтывали с абсолютным этиловым пиртом и суспензию переносили в специальный металлический стаканчик для ценрифугирования, на дне которого помещался диск из алюминиевой фольги. Стаканчик омещали в центрифугу и подвергали вращению в течение 15—20 мин. при скорости 000 об/мин. За это время суспензия оседала на алюминиевый диск в виде равномерого и плотного слоя, а спирт успевал испариться. После этого без дополнительной одсушки образец просчитывался на торцевом счетчике. Поправка на самопоглощение образце вводилась на основании снятой предварительно кривой самопоглощения, оторая была очень близка к теоретической (отклонения не более 1% $\mu = 0,285$ $см^2 мг^{-1}$). дельная активность образца α выражалась в импульсах в минуту на 1 *мг* $BaCO_3$. инетика реакции была изучена предварительно в опытах с неактивными добавками, так как воспроизводимость была достаточно хорошей, то в опытах с «мечеными» добавками концентрации продуктов, как правило, не определялись (за исключением иклогексанола).

Циклогексанол выделялся в виде его эфира с 3,5-динитробензойной кислотой. ля этой цели к 1 *мл* окисленного циклогексана прибавлялось отмеренное количество аствора 3,5-динитробензоилхлорида в диоксане примерно 0,4 M концентрации с изытком в 100% и 1 *мл* химически чистого пиридина. Через 30 мин. избыток хлорида азрушался водой и обратным титрованием определялось количество циклогексанола. осле титрования раствор, содержащий труднорастворимый эфир, упаривали в вакууме до выпадения осадка 3,5-динитробензойного эфира циклогексанола; эфир отеляли, сушили и перекристаллизовывали из 95%-ного этилового спирта. Однократной ерекристаллизации было достаточно, чтобы получить чистый препарат (т. пл. 110—11°; по литературным данным 112—113°) [12].

Циклогексанон выделялся в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Для этого 1 *мл* кисленного циклогексана упаривали в вакууме при комнатной температуре и из статка, растворенного в 30%-ном этиловом спирте, проводили осаждение гидразона. осле однократной перекристаллизации из абсолютного этилового спирта гидразон мел т. пл. 160°; по литературным данным 162° [12].

Адипиновая кислота при охлаждении окисленного циклогексана выпадала в осаок. После сливания циклогексана этот осадок дважды промывался чистым циклогексаном, затем растворялся при небольшом нагревании в 20%-ной азотной кислоте. После паривания этого раствора в вакууме при комнатной температуре, выпавшие кристаллы адипиновой кислоты отсасывались и сушились в вакууме; т. пл. кислоты 152° С; о литературным данным 151—153° [12].

Для определения активности образующегося при окислении циклогексана углекислого газа последний улавливался раствором гидроокиси бария, и осадок $BaCO_3$ обрабатывался обычным образом.

В некоторых опытах было проведено выделение монокарбоновых кислот и моноциклогексилового эфира адипиновой кислоты. Средний эфир не выделялся, так как он образуется обычно в незначительном количестве [1]. Выделение проводилось следующим образом: от 4,6 *мл* окисленной смеси отгонялся циклогексан, вместе с которым отгонялась вся муравьиная кислота и небольшая часть других монокарбоновых кислот. Остаток растворялся в диэтиловом эфире и экстрагировался раствором соды. Содовый экстракт, в свою очередь, в течение 3—4 час. экстрагировался в экстракционном аппарате эфиром для удаления нейтральных примесей. Затем содовый экстракт подкислялся H_2SO_4 по конго красному, и монокарбоновые кислоты отгонялись с паром. В отгоне они оттитровывались 0,067 *N* гидроокисью кальция по фенолфталеину, упаривались

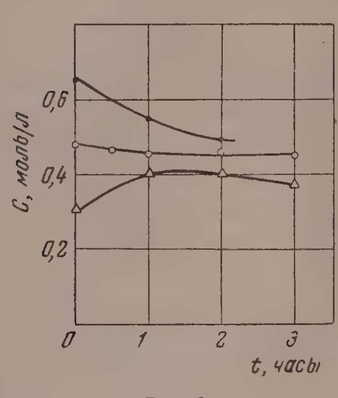


Рис. 2

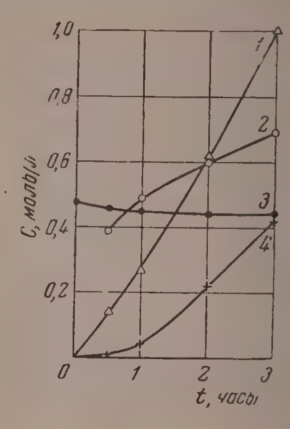


Рис. 3

Рис. 2. Окисление циклогексана с различными добавками циклогексанона (155°, 9 *атм*). Кинетические кривые циклогексанона

Рис. 3. Кинетические кривые продуктов окисления циклогексана (155°, 9 *атм*) при добавке 0,475 *моль/л*, циклогексанона. *1* — адипиновая кислота; *2* — циклогексанол; *3* — циклогексанон; *4* — углекислый газ

досуха, кальциевые соли отделялись от возможных неорганических примесей растворением в этиловом спирте. Спиртовая вытяжка снова упаривалась досуха, и кальциевые соли подвергались элементарному анализу, и определялась их удельная активность.

В подкисленном остатке после отгонки с паром монокарбоновых кислот оставались адипиновая кислота и моноциклогексиладипат. Последние разделялись экстракцией бензолом, в котором эфир хорошо растворим, адипиновая же кислота растворима слабо. После полной отгонки бензола оставалось вязкое желтоватое масло. Эквивалентный вес по титрованию щелочью 207,4; элементарный состав C — 60,9%; H — 8,65%, из другого опыта C — 60,9%, H — 8,43%. Теоретически — эквивалент — 204, элементарный состав C — 60,3%, H — 8,65%. Так как кислый эфир дополнительно не очищался из-за его небольших количеств, то полученное совпадение результатов анализа с теорией можно признать удовлетворительным.

Циклогексан, использованный для опытов, очищался многократным встряхиванием с концентрированной серной кислотой и олеумом, содержащим 5% свободного SO_3. Затем он высушивался металлическим натрием и разгонялся. Он имел т. кип. 80,6—80,8°, n_D^{20} 1,4262; по литературным данным т. кип. 81° при 760 *мм* рт. ст., n_D^{20} 1,4262 [13]. Циклогексанол и циклогексанон предварительно перегонялись. Первый имел т. кип. 161°; n_D^{20} 1,4652, по литературным данным т. кип. 161°, n_D^{20} 1,4650. Второй имел т. кип. 48° при 16 *мм*, n_D^{20}1,4505; по литературным данным т. кип. 47° при 15 *мм*, n_D^{20} 1,4507 [13].

Радиоактивный циклогексанон был получен карбонизацией димагнийпроизводного пентаметилендибромида радиоактивной двуокисью углерода $C^{14}O_2$ и затем восстановлен до циклогексанола металлическим натрием во влажном эфирном растворе. Константы нерадиоактивных веществ, полученных таким же образом, хорошо совпадали с литературными [14]. Карбонат бария, полученный из этих препаратов, имел удельную активность, определенную на торцевом счетчике, 16560 *имп/мин. мг*.

Окисление циклогексана с добавками циклогексанона. Известно, [2], что при окислении циклогексана с добав-ами циклогексанона или циклогексанола их концентрация через неко-рое время достигает определенной предельной величины и затем стается почти постоянной в течение довольно продолжительного времени.

Для выяснения величины предельной концентрации циклогексанона реакции окисления циклогексана было проведено несколько опытов различными добавками этого продукта. Результаты опытов представле-ы на рис. 2. При добавке циклогексанона, равной 0,48 *моль/л*, его кон-ентрация остается почти постоянной в течение 3 час. окисления. При еньших добавках происходит возрастание концентрации до предельного начения, а при больших—уменьшение примерно до того же значения. На ис. 3 изображены кинетические кривые стальных продуктов реакции при до-авке циклогексанона 0,48 *моль/л*. Ко-ичество CO_2 на этом рисунке представ-эно условно также в молях на литр кисленного циклогексана.

С такой же величиной добавки),475 *моль/л*) были поставлены в даль-эйшем опыты и с радиоактивным цикло-эксаноном. После трехчасового окис-ения смесь продуктов реакции была роанализирована также на содержа-1е и радиоактивность монокарбоновых ислот и кислого циклогексиладипата. анные этого и других опытов сведены табл. 1, где величина α означает цельную активность осадка $BaCO_3$ в *mп/мин$^{-1}$ мг$^{-1}$*, а α' означает удельную ктивность, исправленную на величину азбавления за счет нерадиоактивного лерода сжигаемого образца. Элемен-рный анализ смеси солей монокар-оновых кислот дал следующий ре-льтат: C—39,9%; H—6,26%, Ca—).60%. Это соответствует приблизи-льно смеси пропионовой и масляной ислот $C_{3,2}\ H_6O_2Ca_{0,5}$. Циклогексанол ыл нерадиоактивным.

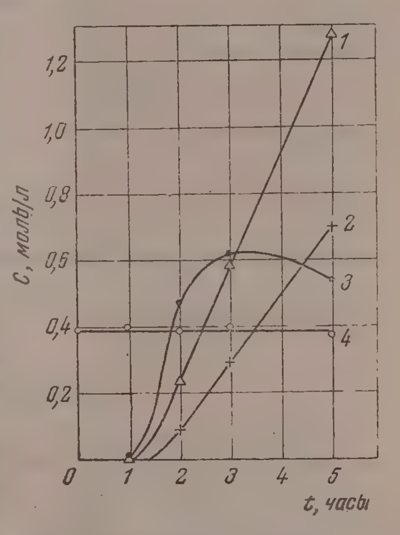


Рис. 4. Кинетические кривые продуктов окисления циклогексана (155,° 9 *атм*) при добавке 0,39 *моль/л* циклогексанола. *1* — адипиновая кислота; *2* — углекислый газ; *3* — циклогексанон; *4* — циклогексанол

Окисление циклогексана с добавками циклогексанола. Величина предельной концентрации для циклогексанола ыла найдена таким же методом, как и в случае циклогексанона, и оказа-ась равной 0,39 *моль/л*. Кинетические кривые при окислении циклогек-

Таблица 1

Вещество	Время, часы									
	0		0,5		1		2		3	
	α	α'	α	α'	α	α'	α	α'	α	α'
иклогексанон	71,9	863	45,6	548	32,5	390	12,7	152	6,1	73
ципиновая кислота	—	—	123	740	85,0	510	46,0	276	32,3	194
)$_2$	—	—	280	280	235	235	168	168	125	125
иклогексиладипат (моно)	—	—	—	—	—	—	—	—	28,1	337
онокарбоновые кислоты	—	—	—	—	—	—	—	—	17,2	55,1

сана с этой добавкой представлена на рис. 4. Видно, что реакция имеет некоторый период индукции, по прохождении которого скорости накопления продуктов становятся приблизительно равными скоростям в опыте с добавкой циклогексанона. Результаты опытов с радиоактивной добавкой циклогексанола представлены в табл. 2.

Таблица 2

Вещество	Время, часы									
	0		1		2		3		5	
	α	α'	α	α'	α	α'	α	α'	α	α'
Циклогексанол	37,8	491,4	36	468	16,7	217,4	8,9	115,7	2,24	29,2
Циклогексанон	—	—	38,1	457,2	26,1	313,2	13,9	166,8	6,1	73,1
Адипиновая кислота	—	—	—	—	18,9	113,4	20,2	121,2	15,2	91,2
CO_2	—	—	—	—	54,2	54,2	55,9	55,9	33,8	33,8
Кислый эфир адипиновой кислоты	—	—	—	—	—	—	21,2	254,4	—	—
Муравьиная кислота	—	—	—	—	—	—	11,3	11,3	—	—
Монокарбоновые кислоты	—	—	—	—	—	—	8,0	29,4	—	—

Содержание и радиоактивность монокарбоновых кислот и кислого циклогексиладипата были определены после трехчасового окисления. Смесь кальциевых солей монокарбоновых кислот имела следующий элементарный состав: С—42,86; Н—6,58; Са—19,45%; что соответствует эмпирической формуле $C_{3,7}H_{6,7}O_2Ca_{0,5}$, т. е. в среднем приблизительно масляной кислоте.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение радиоактивности образцов $BaCO_3$ дает величину удельной радиоактивности α *имп/мин*$^{-1}$ *мг*$^{-1}$.

С другой стороны, при сожжении того или иного образца из каждого миллимоля образуется n ммолей CO_2, которые затем дадут 197 $n \cdot$ *мг* $BaCO_3$ и, следовательно, радиоактивность миллимоля вещества будет равна

$$\alpha' = 197 n \alpha. \qquad (1)$$

Величина n равна числу атомов углерода в молекуле сжигаемого вещества. Поэтому для расчетов были приняты следующие значения: циклогексанон-12 (число атомов углерода в 2,4-динитрофенилгидразоне), циклогексанол-13 (число атомов углерода в эфире 3,5-динитробензойной кислоты), адипиновая кислота-6; моноциклогексиладипат-12; CO_2-1; муравьиная кислота-1; монокарбоновые кислоты-3,2 (для опыта с добавкой циклогексанона) и 3,7 (для опыта с добавкой циклогексанола).

Общая величина радиоактивности данного компонента в 1 *мл* циклогексана будет равна

$$I = \alpha' c = 197 n \alpha c$$

(c—концентрация в *ммоль/мл* или в *моль/л*). Допустим, что мы имеем некоторое вещество А с удельной молярной радиоактивностью α_0' и концентрацией c_0. Пусть далее это вещество в нерадиоактивном виде образуется в реакции и расходуется так, что через некоторое время его концентрация становится c_1, а радиоактивность α_1', причем радиоактивность данного вещества в единице объема уменьшится $I_0 > I_1 = c_1\alpha_1'$. Концентрацию можно представить состоящей из двух величин $c_1 = c_{1(\text{меч})} + c_{1\,(\text{неме}}$ где $c_{1(\text{меч})}$—концентрация лишь меченой доли этого вещества; иными словами, это есть такая концентрация, какую имело бы вещество А п

бщей активности I_1, но удельной активности , равной исходной α_0'. Тогда, чевидно,

$$c_{1\,(\text{меч})} = I_1 / \alpha_0' = c_1 (\alpha_1' / \alpha_0')$$

Ісользуя формулу (1), получим

$$c_{1\,(\text{меч})} = c_1\, 197 n \alpha_1 / 197 n \alpha_0 = c_1 (\alpha_1 / \alpha_0).$$

Іонцентрацию продукта превращения вещества А также можно предтавить состоящей из двух составляющих—активной и неактивной. Если ри реакции из моля радиоактивного А образуется моль продукта В, то х молекулярные удельные активности не меняются. Поэтому таким же бразом может быть определена «меченая» оля вещества В. Учитывая, что в общем лучае $n_A \neq n_B$, будем иметь

$$c_{\text{меч}}^{\text{B}} = c^{\text{B}} \frac{n_{\text{B}}\, \alpha_{\text{B}}}{n_{\text{A}}\, \alpha_{\text{A0}}} = c^{\text{B}} \frac{\alpha_{\text{B}}'}{\alpha_{\text{A0}}'}.$$

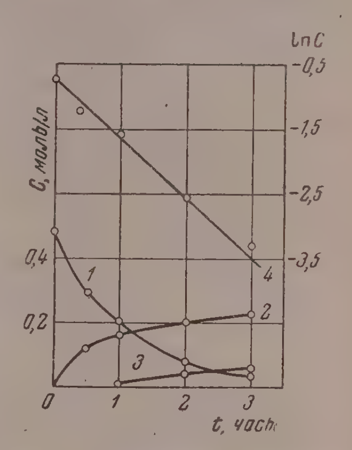


Рис. 5. Кинетические кривые «меченой» доли продуктов окисления циклогексана (155°. 9 *атм*) при добавке 0,475 *моль/л* радиоактивного циклогексанона. *1* — циклогексанон; *2* — адипиновая кислота; *3* — углекислый газ; *4* — полулогарифмическая анаморфоза кривой *1*

'аким образом, зная концентрацию веществ c и их удельные активности с поправой на разведение при сожжении α', лего найти концентрации «меченой» составяющей как исходного вещества, так и сех продуктов реакции.

В табл. 3 приведены значения концентаций «меченой» доли продуктов в опытах добавкой циклогексанона. На рис. 5 зображены кинетические кривые, построенные по этим данным. Легко видеть, то циклогексанон интенсивно окисляется процессе реакции, хотя общая концентация его остается постоянной за счет новь образующегося циклогексанона. Кинетическая кривая «меченого» циклогексанона описывается уравнением первого орядка. На том же рисунке изображена олулогарифмическая анаморфоза этой инетической кривой, констапта скорости, определенная из ее наклона, авна для наших условий 0,92 час$^{-1}$.

Направление превращения введенного циклогексанона легко проследить, сопоставляя концентрации «меченой» доли продуктов друг с другом с концентрацией введенного в опыт «меченого» циклогексанона. Это

Таблица 3

Вещество	Время, часы									
	0		0,5		1		2		3	
	c	$c_{\text{меч}}$	c	$c_{\text{меч}}$	c	$c_{\text{меч}}$	c	$c_{\text{меч}}$	c	$c_{\text{меч}}$
иклогексанон	0,475	0,475	0,46	0,293	0,45	0,204	0,44	0,078	0,44	0,037
дипиновая кислота	0	0	0,140	0,12	0,27	0,16	0,62	0,20	1,00	0,228
O_2	0	0	0,01	—	0,04	0,011	0,22	0,043	0,42	0,061
іслый эфир адипиновой кислоты	0	0	—	—	—	—	—	—	0,03	0,012
Іонокарбоновые кислоты	0	0	—	—	—	—	—	—	0,13	0,008
Циклогексанол	0	0	0,39	0	0,49	0	0,60	0	0,69	0

сопоставление было сделано нами для трехчасового окисления, где мы имеем данные для монокарбоновых кислот и кислого эфира адипиновой кислоты. В этом опыте было введено 0,475 *моль/л* «меченого» циклогексанона. В молярных процентах от введенного «меченого» циклогексанона отдельные продукты составляют (табл. 3) циклогексанон 7,8%, адипиновая кислота 48%, CO_2 12,8%, монокарбоновые кислоты 1,7%, кислый эфир адипиновой кислоты и циклогексанола 2,5%; в сумме получаем 72,8%. Несхождение баланса на 27,2% объясняется неполным определением некоторых продуктов реакции, а также тем, что низшие дикарбоновые кислоты, которые несомненно образуются за счет окисления адипиновой кислоты (или другими путями), нами не выделялись и не исследовались.

Из приведенных данных следует, что не менее 55% окислившегося циклогексанона превращается в адипиновую кислоту (учитывая также и кислый эфир адипиновой кислоты). Поскольку из всех продуктов окисления циклогесана пока наибольшую ценность представляет именно адипиновая кислота, повышение ее выхода следует искать в первую очередь в сведении к минимуму процесса газовыделения.

Представляется интересным обсудить вопрос о путях образования отдельных продуктов реакции. Образование кислого эфира происходит за счет прямой этерификации адипиновой кислоты циклогесанолом. Это можно показать следующим расчетом. Скорость образования эфира без учета обратной реакции, которая в наших условиях не может играть существенного значения, так как вода удаляется из сферы окисления, образуя нижний слой, может быть выражена следующим уравнением

$$\frac{d[\text{эф}]}{dt} = k\,[\text{адип. к-та}]\,[C_6H_{11}OH].$$

Поскольку $d[\text{эф}] = -d[\text{адип. к-та}]$, то активность, переходящая в эфир за элемент времени dt будет равна

$$dI = d\,[\text{эф}]\,\alpha'_{\text{адип}} = k\,[\text{адип. к-та}]\,[C_6H_{11}OH]\,\alpha'_{\text{адип}}\,dt.$$

Тогда удельная молярная активность кислого эфира выражается следующим образом:

$$\alpha'_{\text{эф}} = \frac{I}{[\text{эф}]} = \frac{\int_0^t [\text{адип. к-та}]\,[C_6H_{11}OH]\,\alpha'_{\text{адип}}\,dt}{\int_0^t [\text{адип. к-та}]\,[C_6H_{11}OH]\,dt}.$$

Проводя численное интегрирование от 0 до 3 час., получим: $\alpha'_{\text{эф}} = 295 \pm 3$ имп./ммоль$^{-1}\cdot$мин$^{-1}$, что в пределах ошибки измерений почти совпадает с величиной, полученной из опыта (337 имп./мин$^{-1}\cdot$ммоль$^{-1}$).

Образование монокарбоновых кислот при окислении циклогексана было отмечено ранее. В работе В. Притцкова [3] было показано, что при окислении циклогексанона молекулярным кислородом образуется наряду с дикарбоновыми кислотами также и н-валерьяновая кислота. В одной из ранних работ [15] было показано, что окисление циклогексанона молекулярным кислородом в присутствии воды при освещении солнечным светом ведет к образованию адипиновой и н-капроновой кислот. Таким образом с несомненностью следует, что при окислении молекулярным кислородом циклических соединений идет разрыв С—С связи, сопровождающийся превращением одной из метиленовых групп в метильную. Как было предположено Джорджем и Уолшем [16], это превращение протекает через образование свободного радикала общего строения $R-CH_2^{\cdot}$, который затем отрывает атом водорода от окружающих молекул $R-CH_2^{\cdot} \rightarrow R-CH_3$. Этот взгляд был в дальнейшем подтвержден Хоукинсом [17], и в настоящ

ремя становится, по-видимому, общепринятым. В работе Притцкова риводится следующий механизм образования валерьяновой кислоты:

$$\text{COOH-C}_5\text{ring-C(=O)OOH} \rightarrow \text{COOH-ring-C(=O)O}^{\bullet} \xrightarrow{-CO_2} \text{COOH-}(\ldots)\text{-}CH_2^{\bullet} \xrightarrow{HR} \text{COOH-}(\ldots)\text{-}CH_3$$

огласно этой схеме окисление циклогесанона может давать из монокар-оновых нормальных кислот лишь валерьяновую кислоту. Выше упоми-ается факт обнаружения при окислении циклогесанона значительных ко-ичеств н-капроновой кислоты [15]. Однако следует учитывать, что в этом лучае реакция проводилась в специфических условиях фотоокисления, механизм разрушения кольца циклогесанона здесь существенно иной.

Таким образом появление активных монокарбоновых кислот связано, о-видимому, с окислением циклогесанона, ведущим к образованию валерь-яновой кислоты. В дальнейшем идет окисление самой кислоты, приво-ящее к отщеплению карбоксильной группы.

Окисление циклогесанона до адипиновой кислоты протекает через ряд ромежуточных стадий, по следующему механизму [2]:

$$\text{циклогексанон} \xrightarrow[O_2]{R^{\bullet}} \text{2-гидроперокси-циклогексанон} \rightarrow HOOC-(CH_2)_4-C\overset{H}{\underset{O}{\lessgtr}} \xrightarrow{O_2} HOOC-(CH_2)_4-COOH.$$

Однако при окислении циклогексана возможны и другие пути образо-ния адипиновой кислоты, например из гидроперекиси циклогексила, нцентрация которой достигает в этой реакции величины ~0,1 *моль/л*. роверка этого предположения может быть произведена следующим обра-м. «Меченый» циклогексанон окисляется мономолекулярно, а его общая нцентрация за все время реакции (3 часа) почти постоянна (в среднем 46 *моль/л*); следовательно, за 3 часа его окисляется в каждом мил-литре (при любом порядке реакции окисления всего циклогексанона целом) $0{,}92\ \text{час}^{-1} \times 0{,}46$ *моль/л* $\times 3$ час. $= 1{,}27$ *моль/л*. Из этого количества адипиновую кислоту превращается не менее 52,2% (см. выше), т. е. 655 *моль/л*. По истечении 3 час. в продуктах реакции содержится 00 *моль/л* адипиновой кислоты (табл. 3); следовательно, путем окисления клогексанона образуется не менее 66% этой кислоты. Остальные коли-ства адипиновой кислоты могут образовываться окислением гидропе-киси циклогексила.

Таблица 4

Вещество	Время, часы									
	0		1		2		3		5	
	c	$c_{меч}$	c	$c_{меч}$	c	$c_{меч}$	c	$c_{меч}$	c	$c_{меч}$
клогексанол	0,388	0,388	0,400	0,381	0,386	0,171	0,393	0,092	0,370	0,022
клогексанон	0	0	0,01	0,01	0,47	0,30	0,62	0,253	0,537	0,08
ипиновая кислота	0	0	0	0	0,23	0,053	0,58	0,143	1,27	0,237
$_2$	0	0	0	0	0,09	0,01	0,29	0,03	0,7	0,048
слый эфир адипиновой кислоты	0	0	—	—	—	—	0,05	0,026	—	—
равьиная кислота	0	0	—	—	—	—	0,008	—	—	—
нокарбоновые кислоты	0	0	—	—		—	0,2	0,012	—	

В табл. 4 приведены значении концентрации «меченой доли» продуктов исления в опытах с добавкой циклогексанола. На рис. 6 изображены ответствующие кинетические кривые, рассмотрение которых показы-

вает, что в среде циклогексана окисление циклогексанола приводит к образованию циклогексанона, который в дальнейшем расходуется по вышеприведенной схеме. Этот факт опровергает представления отдельных авторов [18], считающих, что при взаимодействии молекулы спирта со свободным радикалом должен происходить отрыв водородного атома от гидроксильной группы. Более вероятен следующий механизм реакции:

HO H → (R•) → HO • → (O_2) → HO OO• → (HR) → HO OOH → O + H_2O_2

Правильность этого механизма подтверждается также данными одной и работ по окислению чистого циклогексанола [5].

Окисление «меченого» циклогексанола начинается не сразу, а после некоторого периода индукции, после чего окисление протекает довольно быстро и подчиняется примерно мономолекулярному закону с константой, рав ной 0,83 час.$^{-1}$ (как это видно из полу логарифмической анаморфозы, приве денной на рис. 6). Необходимо отметить что в этом опыте баланс по «меченым продуктам сходится неудовлетворитель но, по-видимому, вследствие какой-т систематической ошибки, так как о везде оказывается завышенным в сред нем на 25—30%. Из-за плохой сходимо сти баланса нет возможности провест количественные сопоставления и прих дится ограничиться лишь качественны ми выводами.

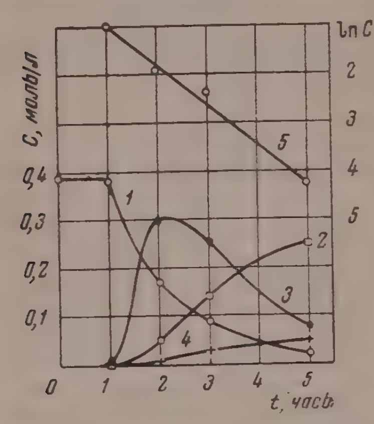


Рис. 6. Кинетические кривые «меченой» доли продуктов окисления циклогексана (155°, 9 *атм*) при добавке 0,39 *моль/л* радиоактивного циклогексанола. *1* — циклогексанол; *2* — адипиновая кислота; *3* — циклогексанон; *4* — углекислый газ, *5* — полулогарифмическая анаморфоза кривой *1*

Во всех опытах с добавками «мече ных» веществ радиоактивный CO_2 появ ляется позже остальных продуктов, концентрация и скорость его образова ния незначительны вплоть до конца опы та. Из табл. 1 и 2 видно, что как в слу чае окисления с добавкой меченог циклогексанола, так и в случае с добав кой циклогексанона удельная акти ность CO_2 почти на всем протяжени опыта примерно в два—три раза ниже удельной активности адипинов кислоты. Такое соотношение активностей говорит о том, что осно ная масса углекислого газа образуется за счет окисления адипинов кислоты. Действительно, образовавшаяся адипиновая кислота содерж радиоактивный атом углерода лишь в одном из карбоксилов. Поскольк окисление и последующее декарбоксилирование могут произойти с ра ной вероятностью для обоих карбоксилов (пренебрегая изотопным эфф том), удельная молярная активность α' выделившегося CO_2 должна бы примерно вдвое ниже, чем та же величина для самой кислоты.

На основании рассмотренного материала может быть предложена сл дующая суммарная схема химических превращений промежуточны пр дуктов окисления циклогексана:

OH → (O_2) → O → (O_2) → $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ → (O_2) → CO_2 + низшие кислоты

(OH) + адипиновая кислота → кислый и средний эфиры

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в среде циклогексана, окисляющегося молекулярным кислородом, циклогексанол окисляется с образованием циклогексанона. Окисление «меченого» циклогексанола в условиях опыта после индукционного периода протекает в приблизительном соответствии с кинетическим законом реакции первого порядка.

2. Кислый эфир адипиновой кислоты и циклогексанола образуется за счет прямой этерификации кислоты спиртом.

3. Установлено, что циклогексанон окисляется с образованием адипиновой кислоты и некоторого количества монокарбоновых кислот. Окисление «меченого» циклогексанона в условиях опыта протекает по закону реакции первого порядка.

4. Адипиновая кислота при окислении циклогексана образуется в основном за счет окисления циклогексанона.

5. Углекислый газ образуется главным образом за счет окислительного декарбоксилирования адипиновой кислоты.

6. Из факта окисления добавок циклогексанона и циклогексанола в среде окисляющегося циклогексана следует вывод, что предельные концентрации для этих веществ имеют кинетическую природу.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 25. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Березин, Е. Т. Денисов, ДАН, 97, 273, 1954.
2. И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, «Вопросы химической кинетики и катализа и реакционной способности», АН СССР, М., 1955, стр. 273.
3. W. Pritzkow., Ber., 87, 1668, 1954.
4. М. С. Эвентова, П. П. Борисов, Л. В. Осипова, Вестн. МГУ, №6 91, 1954.
5. N. Brown., M. J. Hartig, M. J. Roedel, A. W. Anderson, C. E. Schweitzer, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 1757, 1955.
6. М. Б. Нейман, Журн. физ. химии., 28, 1235, 1954.
7. D. L. Smith, J. Mitchell, Anal. Chem., 22, 750, 1950.
8. И. В. Березин, Диссертация, МГУ, 1953.
9. И. В. Березин, ДАН, 99, 563, 1954.
10. Weller, Oil. a. Soap, 9, 89, 1932.
11. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман, «Новые методы элементарного микроанализа», Госхимиздат, М.—Л., 1949.
12. Р. Шрайнер, Р. Фьюссон, «Систематический качественный анализ органических соединений», ИИЛ, М., 1950.
13. Словарь органических соединений, ИИЛ, т. I, 597, 1949.
14. И. В. Березин, Л. С. Вартанян, Н. Ф. Казанская, Вестн. МГУ № 2, 61, 1956.
15. G. Ciamician, P. Silber, Ber., 46, 3077, 1913.
16. P. George, A. Walsh, Trans. Farad. Soc., 42, 94, 1946.
17. E. G. E. Hawkins, Journ. Chem. Soc., 2801, 1950.
18. A. Robertson, W. A. Waters, Trans. Farad. Soc., 42, 201, 1946.

A TRACER ATOM INVESTIGATION OF THE SEQUENCE OF PRINCIPAL INTERMEDIATE PRODUCT TRANSFORMATIONS IN THE LIQUID PHASE OXIDATION OF CYCLOHEXANE

I. V. Berezin, L. S. Vartanyan, B. G. Dzantiev, N. F. Kazanskaya and *N. M. Emanuel'* (*Moscow*)

Summary

The liquid phase oxidation of cyclohexane by atmospheric oxygen leads to the formation of cyclohexanone and cyclohexanol, which in the process of reaction undergo further conversions. The character and direction of these conversions at 155° C have been investigated by oxidizing radioactive carbon labelled cyclohexanone and cyclohexanol in cyclohexane solution. In this manner the main pathways could be traced for the formation of adipic acid, esters and CO_2. The elementary mechanisms of the individual intermediate reactions have been discussed.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЦЕРИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

М. Г. Гоникберг, Г. П. Шаховской, В. П. Бутузов

Открытый Бриджменом [1] фазовый переход в металлическом церии под высоким давлением представляет значительный теоретический интерес. В настоящее время установлено [2], что при этом переходе происходит уменьшение постоянной a гранецентрированной кубической решетки плотной упаковки с 5,14 до 4,84 Å, что соответствует уменьшению объема на 16,6%; тип кристаллической решетки при этом не изменяется.

Имеются основания предполагать, что рассматриваемое превращение церия обусловлено переходом $4f$-электрона на уровень $5d$, т. е. превращением церия из трех- в четырехвалентный. Согласно расчетам Захариазена (см. [2]), ионные радиусы трех- и четырехвалентного церия при координационном числе 12 равны соответственно $1{,}85 \pm 0{,}01$ Å и $1{,}71 \pm 0{,}02$ Å, что весьма близко к значениям их, вычисляемым на основании наблюденных параметров решетки «обычной» и «плотной» фаз. Предположение об указанном электронном переходе подтверждается также данными [3] о происходящем при этом резком увеличении электропроводности церия.

Давление перехода в церии в различных исследованиях оценивается по-разному. Бриджмен в 1927 г. обнаружил переход при 30° и 7600 *кг/см²*; при 75° давление перехода составляло 9400 *кг/см²*. Позднее [3], работая с церием неизвестной чистоты, он определил давление перехода равным 12 430 *кг/см²*. Наконец, в 1951 г. [4] и в 1952 г. [5], применяя весьма чистый церий, Бриджмен наблюдал переход при давлении около 7000 *кг/см²*. Величина уменьшения объема при переходе также не установлена точно. Причина этого заключается в том, что еще до достижения области перехода сжимаемость церия с увеличением давления начинает быстро расти, что затрудняет «отсечение» величины уменьшения объема, при самом переходе. По оценке Бриджмена [4] эта величина составляет около 8%; общее уменьшение объема при изменении давления от атмосферного до 15 000 *кг/см²* составляет 16,55%.

Указанная неопределенность величины уменьшения объема при переходе затрудняет проведение точного расчета скрытой теплоты рассматриваемого превращения по уравнению Клаузиуса — Клапейрона. Между тем определение этой величины представлет несомненный интерес. Настоящая работа посвящена ее экспериментальному определению в условиях высокого давления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения теплоты фазового перехода церия под давлением мы воспользовались методом термограмм (см. [6]). Применение метода термического анализа при высоких давлениях описано в работах [7, 8]. Сущность примененного метода заключается в сопоставлении площадей дифференциальной записи термограмм вещества с известным тепловым эффектом фазового превращения и исследуемого вещества. Обычно в качестве эталона выбирают вещество, фазовое превращение которого протекает при температуре, не равной, но достаточно близкой к температуре превращения исследуемого вещества. В этих условиях (при постоянной скорости нагревания) площади дифференциальной записи термограмм пропорциональны теплотам превращений и количествам взятых веществ. По принятой нами методике исследование проводилось

ри постоянной температуре, но повышающемся давлении; поэтому в качестве эта-
она мы должны были выбрать вещество, в котором фазовый переход протекал бы при
влении, не равном, но близком к давлению перехода церия. В качестве такого эта-
она мы применили ртуть. Кривая плавления ртути достаточно хорошо изучена (см.,
пример, [9, 10]). В работе Бриджмена [9] на основании этой кривой и данных о сжи-
аемости твердой и жидкой ртути вычислена
плота ее плавления при давлениях до
000 $кг/см^2$ (что соответствует температуре
авления 22,2°).

Нами применялся церий 97% чистоты *.
ак будет показано ниже, фазовое превраще-
ие этого церия происходило при давлениях,
изких к найденным для чистого церия
риджменом в его последних работах [4, 5].
ри расчетах теплоты перехода вносилась
правка на 3% «инертных» примесей.

Опыты производились в мультипликато-
сверхвысокого давления с диаметром ра-
чего канала 25 *мм*, позволяющем создавать
обходимое гидравлическое (пентан) и газо-
е (азот) давление. На электровводе *1*
ис. 1) монтировался медный блок *5*. Иссле-
емые образцы церия и ртути *3* и *6* помеща-
сь в два одинаковых стаканчика из плек-
гласа (с толщиной стенок 1,5 *мм* и внут-
нним диаметром 6 *мм*), плотно вставлен-
ие в блок *5*. Повышение температуры при
зовых переходах (затвердевание ртути.
реход церия в более плотную модифика-
ю) измерялось при помощи дифференци-
ьной термопары железо-нихром *7*, покрытой
нким слоем шеллака, и регистрировалось
рометром Н. С. Курнакова. «Горячие»
ап термопар центрировались в стаканчиках при помощи эбонитовых втулок *8*.

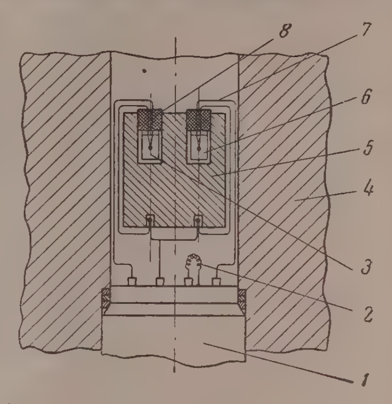


Рис. 1. Схематический разрез сосуда сверхвысокого давления. *1* — электроввод; *2* — манометр сопротивления; *3* — стаканчик с церием; *4* — корпус сосуда; *5* — медный блок; *6* — стаканчик с ртутью; *7* — термопара; *8* — эбонитовая втулка

Скорость повышения давления была во всех опытах одинаковой. Возрастание давле-
я от 4000 до 13 000 $кг/см^2$ (при опытах с гидравлическим давлением, создаваемым пен-
ном) достигалось за 11 мин. Давление измерялось манганиновым манометром сопротив-
ния *2* с точностью ± 30 $кг/см^2$. Скорость повышения давления несколько возрастала
процессе сжатия вследствие уменьшения сжимаемости среды, передающей давление.
о могло обусловить погрешность при измерении тепловых эффектов за счет изменения
условий теплопередачи. Для выяснения величины этой возможной погрешности мы провели опыты по затвердеванию ртути под давлением газа (азота) и пентана. Площадь дифференциальной записи термограмм для одной и той же навески ртути в этих опытах оказалась практически одинаковой (расхождение 3%). Дальнейшие опыты все проводились с заполнением канала мультипликатора пентаном.

Для выяснения точности методики было, кроме того, проведено 15 опытов, в которых в оба стаканчика заливалось одинаковое количество ртути, и повышение температуры при ее затвердевании измерялось двумя дифференциальными термопарами, присоединенными к двум зеркальным гальванометрам с фотозаписью на одном барабане. При этом каждая термопара присоединялась то к одному, то к другому гальванометру. На основании этих опытов мы оцениваем максимальную возможную погрешность при определениях теплового эффекта фазового перехода в $\pm 5\%$.

ΔT_{Ce} S_{Ce} S_{Hg} ΔT_{Hg} P, T

с. 2. Типичная термограмма, ятая при повышении давле-
ия и постоянной температуре

Для определения теплоты фазового перехода в церии последний предварительно
сплавлялся в вакууме в кварцевой трубке и затем обтачивался точно по размеру
аканчика. Термопара плотно вставлялась в отверстие, высверленное в центре образ-
. Опыты проводились с одной дифференциальной термопарой, спаи которой помеща-
сь в образцы ртути и церия. Навеска ртути равнялась во всех опытах 2,00 *г*, церия —
5 *г*.

Типичная термограмма изображена на рис. 2. Первый скачок темпера-
ры (слева) отвечает фазовому переходу церия, второй (справа) — за-
рдеванию ртути.

* Он содержал 1,5% неодима, 1,3% празеодима, 0,1% свинца и 0,01% олова.

Результаты определений теплоты фазового перехода в церии

№ серии	T, °C	Давление начала фаз. перехода, $кг/см^2$		Площади диффер. записи термограмм, $мм^2$		$\frac{S_{Ce}}{S_{Hg}}$	Теплота фазов. перехода, церия кал/г-атом
		Ce	Hg	Ce	Hg		
1	13,2	6700	10400	3470	3140	1,11	
		6850	10350	3470	3130	1,11	
		6850	10350	3440	3150	1,09	
		6700	10350	3410	3050	1,12	
				3480	3140	1,11	
					Среднее	1,11	880
2	17,0	7000	11300	3110	2960	1,05	
		6850	11000	3150	3010	1,04	
		6900	10900	3190	2960	1,08	
				3150	2950	1,07	
					Среднее	1,06	840
3	18,2	7200	11200	3630	3140	1,16	
		7100	11300	3780	3160	1,19	
		7150	11200	3850	3100	1,15	
		7100	11300	3600	3130	1,15	
					Среднее	1,16	920

Результаты трех серий опытов представлены в таблице.

В последнем столбце таблицы проведены значения теплоты фазового п[е]рехода в церии Q_{Ce}, вычисленные по формуле*:

$$Q_{Ce} = \frac{2,00 \cdot 140,13}{1,15 \cdot 0,97} q_{Hg} \cdot K$$

где q_{Hg} — теплота плавления 1 *г* ртути по данным Бриджмена [9] при те[м]пературе опыта: K — отношение площадей дифференциальной запи[си] термограмм (S церия : S ртути).

Среднее значение Q_{Ce} из трех серий опытов (в каждой серии брали новые навески образцов и новые термопары) равно 880±40 *кал/г-ат[ом]*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты настоящего исследования подтверждают положение [об] идентичности модификации церия, образующейся при высоких давлени[ях], с низкотемпературной его модификацией. Ранее Тромб и Фекс [11], [ис]следуя поведение церия при низких температурах, обнаружили прев[ра]щение его при 109° К с уменьшением объема на 10%. В связи с этим в [ра]боте [2] впервые было высказано предположение, что найденная Тромб[ом] и Фексом модификация церия идентична с открытой Бриджменом [...] под высоким давлением. Впоследствии были опубликованы две рабо[ты], подтверждающие это предположение. Шух и Стурдивант [12] сообщ[...]

* Мы считаем превращение церия прошедшим полностью, так как давлен[ие в] наших опытах повышалось до 13 000 $кг/см^2$; при таком давлении менее плотная мо[ди]фикация рентгенографически не обнаружена (см. [2]).

проведенном ими ранее рентгенографическом исследовании кристалли-ской структуры церия при 90° K. При этом ими было обнаружено на-ичие двух кристаллических фаз: с обычной гранецентрированной куби-ской решеткой ($a = 5{,}12$ Å) и со сжатой решеткой того же типа $= 4{,}82$ Å), т. е. с теми же параметрами, что и в работе [2].

Результаты исследования электросопротивления церия при низких мпературах [13] свидетельствуют о том, что новая более плотная модифи-ция церия обладает значительно меньшим сопротивлением, чем модифи-ция, существующая при обычной температуре.

Лаусон и Тинг Юан-Танг [2] не только высказали предположение идентичности упомянутых двух модификаций церия, но и произвели иближенную оценку величины теплоты перехода под давлением, кото-я позволила бы построить диаграмму $p - T$, удовлетворяющую этому ложению. По их расчетам, теплота превращения церия должна в этом учае составлять около 0,04 eV, т. е. около 900 *кал/г-атом*. Найденная ми экспериментально величина 880 ± 40 *кал/г-атом* (при 13—18° C) ськма близка к этому значению. Следует отметить, что построение кри-й $p - T$ непосредственно по экспериментальным данным о зависимости мпературы фазового перехода от давления в случае церия ложняется кинетическими факторами (торможением и неполнотой пере-да при низких температурах) (см. 11).

ВЫВОДЫ

1. Описано применение метода термограмм для высоких давлений, нованное на сопоставлении тепловых эффектов фазовых превращений следуемого вещества и эталона при различных, но близких давлениях постоянной температуре.

2. Определена теплота фазового перехода церия, равная 880 ± 40 *кал/г-атом* при температурах 13—18° C и давлении около 7000 *кг/см²*.

3. Результаты исследования подтверждают положение об идентич-сти модификации церия, образующейся при высоких давлениях, с его зкотемпературной модификацией.

Академия наук СССР
Институт кристаллографии
Москва

Поступила
26. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci., 62, 207, 1927.
A. W. Lawson, Ting-Yan-Tang, Phys. Rev., 76, 301, 1949.
P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci., 76, 55, 1948.
P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci., 79, 164, 1951.
P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci, 81, 213, 1952
Л. Г. Берг и В. Я. Аносов, Журн. общ. химии, 12, 31, 1942.
H. S. Yoder, Trans. Amer. Geophys. Union, 31, No. 6, 827, 1950.
В. П. Бутузов, С. С. Бокша, М. Г. Гоникберг, ДАН, 108, 237, 1956.
P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci., 44, 255, 1909; 47, 347, 1911.
М. К. Жоховский, Измерит. техника, № 5, 3, 1955.
F. Trombe, M. Foex, Ann. chim., 19, 417, 1944.
A. F. Schuch., J. H. Sturdivant, Journ. Chem. Phys., 18, 145, 1950.
N. R. James, S. Legvold, F. ing, Phys. Rev., 88, 1092, 1952.

DETERMINATION OF THE HEAT OF PHASE TRANSFORMATION IN CERIUM UNDER PRESSURE

M. G. Gonikberg, G. P. Shakhovskoi and *V. P. Butuzov* (Moscow)

Summary

A thermographic determination has been made of the heat of the phase transforma-n in cerium at 13—18° C and a pressure of about 7000 kg/cm². The value for this quan-y is 880±40 cal/(g. atom), which confirms the identity of the modification of cerium med under pressure with the low temperature modification.

ПОЛУЧЕНИЕ In^{113m} БЕЗ НОСИТЕЛЯ ИЗ ОБЛУЧЕННОГО НЕЙТРОНАМИ ОЛОВА ПРИ ПОМОЩИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Д. Нефедов, Г. П. Лепнев, Е. Н. Синотова и М. А. Торопова

Распад радиоактивных изотопов, получающихся по реакции n, γ чаще всего приводит к стабильным изотопам соседних элементов. Однак в том случае, когда стабильный изобар соседнего элемента не существует или когда радиоактивный распад может приводить к возбужденному со стоянию, сильно отличающемуся от основного моментом количества движе ния, радиационный захват нейтрона с последующей эмиссией β-части или K-захватом приводит к радиоактивному изотопу или ядерному из меру соседнего элемента.

Примерами подобных процессов могут служить следующие:

$$Ge^{76}(n, \gamma)Ge^{77} \xrightarrow{\beta} As^{77} \xrightarrow{\beta} Se^{77},$$

$$Sn^{112}(n, \gamma)Sn^{113} \xrightarrow{k} In^{113m} \xrightarrow{\text{и.п}} In^{113}.$$

В настоящее время известно около 30 таких коротких цепочек превр щения, значительная часть которых с успехом может быть использова для получения радиоактивных изотопов без носителя [1,2].

Выделение ядерных изомеров ряда радиоактивных и стабильных и топов имеет большое значение для исследований в области ядерной ф зики. Развитие этих методов позволяет получить препараты для β- γ-спектроскопии и, что особенно важно, установить генетическую свя между отдельными изомерными состояниями ядер [3].

В основу применяемых при этом обычно довольно сложных метод изолирования положены физико-химические различия между возника щим в результате β-распада или K-захвата элементом и элементом м шени.

Целью настоящего исследования являлось получение без носит ядерного изомера In^{113m} методом, основанным на нарушении прочн ковалентных связей вследствие изменения химических свойств элеме в процессе захвата.

Возможность применения этого метода для изолирования In^{113m} бы показана В. Д. Нефедовым, М. А. Тороповой и Е. Н. Синотовой на п паратах тетрафенилолова с активностью порядка микрокюри.

Вопросу выделения и разделения ядерных изомеров индия посвящ несколько работ [4—9]. В данной работе приводятся результаты исс дования ряда вопросов, связанных с детальным развитием нового мет выделения ядерного изомера In^{113m}. Эти исследования позволили созд длительно действующий источник In^{113m} и получить очень чистые препа ты этого изомера активностью 1—5 милликюри.

При облучении олова тепловыми нейтронами возникает большое чи в основном нейтронно-избыточных радиоактивных изотопов олова, зна тельная часть которых обладает рядом изомерных состояний: Sn^{1} Sn^{119m}, Sn^{121m}, Sn^{124m}.

асть из них дает короткие цепочки распада:

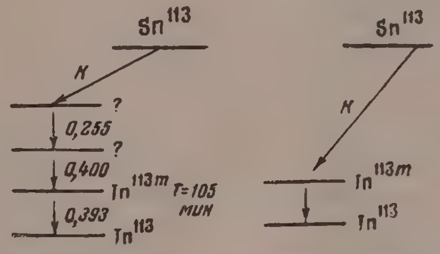
$$Sn^{113} \xrightarrow[118 \text{дн.}]{k} In^{113m} \xrightarrow[105 \text{мин.}]{\text{и. п.}} In^{113},$$

$$Sn^{125} \xrightarrow[10 \text{ дн.}]{\beta} Sb^{125} \xrightarrow[2.75 \text{ года}]{\beta} Te^{125m} \xrightarrow[58 \text{ дн.}]{\text{и. п.}} Te^{125}.$$

зомерные переходы Sn^{117m}, Sn^{119m} и Sn^{124m} приводят к стабильным изо-
пам олова. Изотоп Sn^{121m} дает в результате β-распада стабильный изо-
п Sb^{121}, а в результате изомерного перехода Sn^{121} (процент изомерного
рехода по отношению к общему числу распадов Sn^{121m} неизвестен).
аличие изомерного перехода в этом случае подтверждено В. Д. Нефе-
вым, М. А. Тороповой и Е. Н. Синотовой. В наших опытах Sn^{121} выде-
лся из тетрафенилолова и трифенилхлорида олова в виде незначитель-
й примеси к In^{113m}.

Наиболее важный для нашей работы изотоп Sn^{113} ($T = 118$ дн.) воз-
кает из Sn^{112}. Последний характеризуется наибольшим по сравнению
всеми другими изотопами олова сечением захвата медленных нейтронов,
енно 1,3—1,58 барна.

K-захват в Sn^{113} сопровождается γ-излучением дочерних продуктов.
иния 0,393 MeV принадлежит In^{113m}, и γ-лучи такой энергии излучаются
и переходе In^{113m} в основное состояние. Относительно других двух
ний 0,255 и 0,400 MeV, слабых по сравнению с первой линией, нет еди-
го мнения. В литературе указывается возможность существования еще
ух короткоживущих возбужденных состояний In^{113}, при переходах
торых к ниже лежащим уровням излучаются соответствующие γ-кванты
хема 1).



Но, так как эти линии слабы, более вероятен переход типа, изображен-
го на схеме 2, а переходы по схеме 1 идут параллельно последним и
ставляют малый процент от общего числа распадов.

Вопрос о формах стабилизации In^{113m}, представляя большой теорети-
ский интерес, не имеет существенного значения для выделения In.
ли использовать в качестве исходного соединения олова металлоор-
ническое производное, то появляется возможность выделения In^{113}
количественным выходом независимо от форм стабилизации. Металло-
ганические производные олова устойчивы к действию тех реагентов,
торые моментально разлагают соответствующие производные индия
]. Таким образом, если синтезировать металлоорганическое производ-
е олова, содержащее изотоп Sn^{113}, то накопляющийся In^{113} легко может
ть отделен от материнского вещества без применения стабильного ин-
я в качестве носителя действием воды или разбавленной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез хлорного олова. Хлорное олово синтезировалось нами по
одике Эрдмана [11]. Ток сухого хлора пропускался над расплавленным металлом
аростойкой колбе Вюрца, соединенной при помощи шлифов с холодильником и при-
иком. Избыток хлора через отвод поступал в поглотительную склянку со щелочью.
и синтезе активного хлорного олова особое внимание уделялось герметичности уста-
ки и полноте улавливания продукта. Хлорное олово освобождалось от растворен-
о в нем хлора действием порошка металлического олова.

Дестилляция легколетучего $SnCl_4$ в процессе синтеза и очистки приводила к практически полному освобождению продукта от Sb^{125}, возникающей в результате распада. Выход 98% от теоретического.

Синтез активного тетрафенилолова. Синтез тетрафенилолова был выполнен по методу, описанному в монографии А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова [12].

Для синтеза активного тетрафенилолова было взято 4,3 *г* Sn^*Cl_4. Получено 6,2 активного тетрафенилолова или 88% от теоретического.

Синтез активного трифенилхлорида олова. Трифенилхлорид олова получался нами по реакции К. А. Кочешкова:

$$3Sn(C_6H_5)_4 + SnCl_4 = 4(C_6H_5)_3SnCl.$$

Как показал К. А. Кочешков, реакции этого типа являются общими для всего ряда оловоорганических соединений, содержащих галоид. Эта реакция является весьма удобным методом для введения активного олова в любые производные типа: R_3SnX, R_2SnX_2, $RSnX_3$ [12].

Активное Sn^*Cl_4 (3,2 *г*) смешивалось в ампуле с 16 *г* $Sn(C_6H_5)_4$ (несколько меньше стехиометрического количества), ампула запаивалась и нагревалась в глицериновой бане несколько часов при 220—230° С. По охлаждении прозрачный расплав закристаллизовывался полностью. Выход сырого продукта 18 *г*, или 94% теоретически вычисленного $Sn^*(C_6H_5)_3Cl$, перекристаллизован из петролейного эфира в аппарате Сокслета. Получено 15,3 *г* чистого продукта. Препарат имел температуру плавления 105—106° С.

Методика радиометрических измерений. Измерение активности как сухих, так и жидких препаратов производилось на установке типа со счетчиком типа БМ-2. Для сухих препаратов геометрические условия измерения тщательно стандартизировались. Для корректировки работы счетчика применялся стандарт RaD в равновесии с RaE. Измерение активности жидких препаратов производилось в специально изготовленной для счетчика БМ-2 жидкостной кювете.

Методика выделения In^{113m}. а) Из трифенилхлорида олова. Для предотвращения гидролиза трифенилхлорида олова экстрагирование производилось 0,1 соляной кислотой. Применение кислоты такой концентрации заведомо предотвращает гидролиз и также связанное с ним образование радиоколлоида индия, ибо pH образования гидрата лежит в пределах 3,5—3,7.

Выделение радиоиндия производилось путем встряхивания эфирного раствора трифенилхлорида олова с 0,1 *N* соляной кислотой в объеме 5—20 *мл* (в зависимости от объема эфирного раствора 20—300 *мл*). Далее, после разделения слоев производилось отмывание активного водного раствора In^{113m} от трифенилхлорида путем трехкратного встряхивания с равными объемами чистого эфира. После удаления эфира при помощи пятиминутного кипячения раствор радиоиндия без носителя можно считать готовым для дальнейшей работы.

б) Из тетрафенилолова. Растворимость тетрафенилолова при 20° С в бензоле равна 1 *г* на 100 *г* растворителя и при 50° С равна 3,8 *г* на 100 *г* растворителя [13]. Поэтому в случае тетрафенилолова для извлечения больших активностей радиоиндия возникает необходимость работать с большими объемами бензольных растворов или применять нагревание бензольного раствора до 40—50° С. Сама методика экстрагирования точно такая же, как и в случае трифенилхлорида.

Установление генетической связи In^{113m} с одним из изотопов олова. Для установления генетической связи извлекаемого радиоиндия с одним из изотопов олова были проделаны опыты по изучению накопления радиоиндия в зависимости от времени. При этом необходимо было обеспечить точный отсчет времени начала и конца накопления. Раствор 10 *мг* активного тетрафенилолова в 10 *мл* бензола дважды экстрагировался в течение 2—3 мин. 0,1 *N* соляной кислотой. Время начала накопления отмечалось при последнем экстрагировании в тот момент, когда вода и бензол расслаивались с образованием резкой границы раздела. Далее водный слой после отстаивания осторожно и тщательно отделялся и отбрасывался, а раствор тетрафенилолова оставлялся для накопления. Экстрагирование накопленного радиоиндия и отсчет времени конца накопления производились точно так же. Промытый бензолом активный раствор радиоиндия переводился в жидкостную кювету, и снималась кривая распада активности, которая потом экстраполировалась к моменту конца накопления.

Результаты сведены в табл. 1. Кривые распада при различных временах накопления представлены на рис. 1. Кривая накопления представлена на рис. 2.

Доказательство отсутствия заметных количеств Sn^{123} ($T = 41{,}5$ мин.) в извлекаемой активности. Изотоп Sn^{123}, получаемый по реакции (n,γ), дает два изомера: Sn^{123} ($T = 125$ дн.) и Sn^{123} ($T = 41{,}5$ мин.). О последовательности уровней э

зомеров и об изомерном переходе между ними в литературе имеются ротиворечивые данные. Можно предположить наличие в извлекаемой ктивности Sn^{123} (T = 41,5 мин.). При анализе кривых распада In^{113m} при азличных временах накопления мы е обнаружили существования приеси с периодом полураспада менее 05 мин. Для того чтобы подтвердить сутствие в извлекаемой активнои заметных количеств Sn^{123} (T = 41,5 мин.), мы провели опыт с инимальным временем накопления. Для опыта был взят трифенилорид, растворенный в эфире, так к эфирный и водный слои разделяются скорее, чем водный и бельный. Кривая распада, приведенная на рис. 3, показывает, что распад активности порядка фона строго едует периоду 105 мин. Следовательно, и при минимальном времени копления выделяется чистый (в пределах точности измерений) In^{113m}.

Таблица 1

Время накопления, мин.	Активн. имп./мин.	$-\lg\left(1 - \frac{A_t}{A_\infty}\right)$
10	2260	0,038
25	4030	0,069
50	7550	0,139
80	10450	0,207
105	14110	0,334
150	16670	0,407
∞	27750	∞

Определение чистоты препаратов In^{113m}. Кривые спада, снятые на мишенях, имевших исходную активность 20 000—100 000 имп./мин., не давали достаточных сведений для установления чистоты извлекаемой активности, так как распад точно следовал периоду 105 мин. вплоть до активностей порядка фона. Поэтому для определения состава долгоживущих загрязнений извлекаемой активности In^{113m} был выделен из больших масс препаратов $Sn^*(C_6H_5)_4$ и $Sn^*(C_6H_5)_3Cl$ обычным способом на сухие мишени.

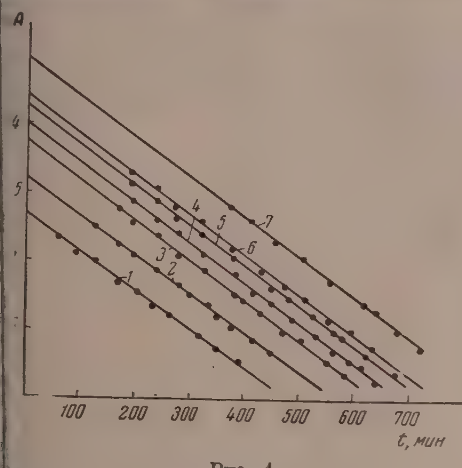


Рис. 1.

Измерения активности начинались по истечении 10—11 периодов In^{113m}. Кривые распада анализировались графически, и кривая распада чисо In^{113}, приводимого к моменту изолирования. Кривые распада предвлены на рис. 4 и 5. Результаты анализа кривых сведены в табл. 2.

Таблица 2

№ рисунка	Рис. 4	Рис. 5, *1*	Рис. 5, *2*
Соединение олова	$Sn^*(C_6H_5)_3Cl$	$Sn^*(C_6H_5)_4$	$Sn^*(C_6H_5)_4$
Количество соед. олова, *г*	7	0,5	0,5
Условия накопления	Раствор	Раствор	Кристалл
Активн. In^{113m} имп./мин.	$5,01 \cdot 10^6$	$2,72 \cdot 10^7$	$2,72 \cdot 10^7$
Активн. примесей, имп./мин	2070	2620	1580
Общий % примесей	0,041	0,096	0,0058

Определение выхода In^{113m}. Для определения выхода ичный метод сравнения удельной активности экстракта и исходного твора не применим, так как в исходном растворе остается неопределен-

ное количество различных радиоактивных изотопов олова. Поэтому для определения выхода мы применили метод сравнения удельной активности соединений индия.

Для определения выхода необходим метод быстрого разделения олова и индия. Последнее необходимо для того, чтобы иметь возможность с достаточной степенью точности фиксировать момент разделения. В случае In^{113m} разделение материнского и дочернего вещества должно быть сделано в течение не более чем 10 мин. (0,1 T). При этом максимальная погрешность не превзойдет 3%. Аналитическая химия индия разработана еще не настолько хорошо, чтобы мы могли подобрать на основе имеющихся литературных данных удовлетворяющий необходимым условиям метод разделения олова и индия.

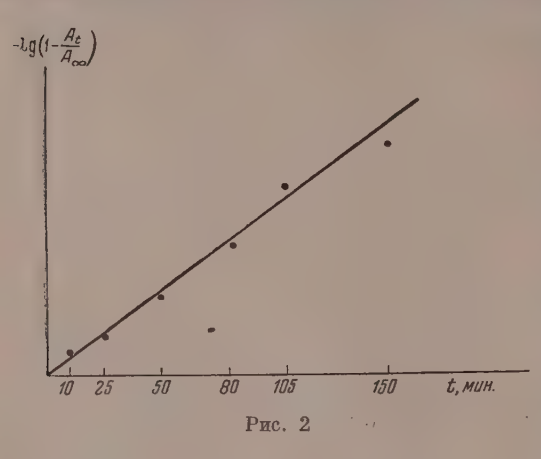


Рис. 2

Мы решили использовать для быстрого разделения свойство солей четырехвалентного олова давать при действии горячей концентрированной азотной кислоты очень труднорастворимую метаоловянную кислоту. Подобный метод применялся для выделения радиоолова в работе [8]. Как

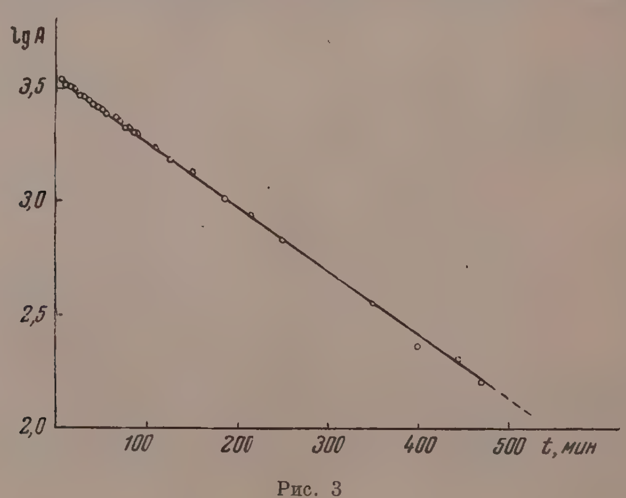


Рис. 3

показали предварительные опыты, 5—8-минутное интенсивное кипячени[е] азотнокислого раствора приводит к полному выделению олова [в] осадок. В качестве соединения индия, применяемого для определени[я] удельной активности, использовался сульфид.

Для получения Sn в неорганической форме с той же удельной акти[в]ностью, что и в органической форме, было взято 500 *мг* тетрафенилолов[а], которое было разрушено по методике, приведенной в книге А. Н. Несме[я]нова и К.А. Кочешкова [12]. Тетрафенилолово осторожно заливалось смесь[ю] концентрированных серной и азотной кислот 1 : 1. По окончании бурн[ой] реакции производилось кипячение и периодическое добавление конце[н]

рированной азотной кислоты до полного просветления реакционной смеси. атем азотная кислота удалялась кипячением, а серная упаривалась до алого объема. Далее раствор переводился в мерную колбу (50 *мл*) и доволился до метки. В дальнейшем из него брались аликвотные части для анаиза и для выделения индия. Весовой анализ дал содержание 2,70 *мг* SnO_2 а 1 *мл*, что эквивалентно 7,62 *мг* $Sn(C_6H_5)_4$ на 1 *мл*.

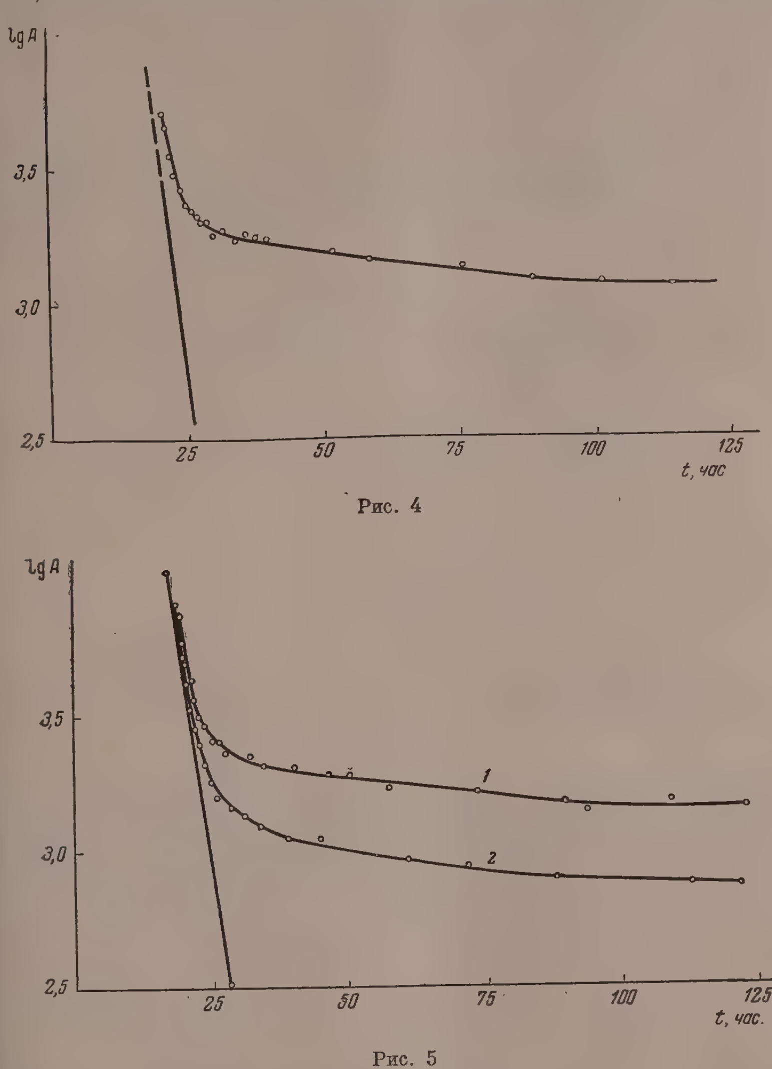


Рис. 4

Рис. 5

Методика выделения индия из смеси с оловом в неорганической форме остояла в следующем. Навеска металлического индия растворялась минимальном объеме соляной кислоты и раствор выпаривался досуха од лампой. Затем добавлялся раствор Sn^*SO_4 и 5 *мл* концентрированной зотной кислоты. Производилось интенсивное кипячение азотнокислого аствора. Время разделения Sn^* и In^{113m} отмечалось в момент появления ути метаоловянной кислоты. Далее в кипящий раствор добавлялось оследовательно несколько небольших порций неактивного $SnCl_4$ для ереведения в осадок следов Sn^*, так как нами допускалась возможность

того, что Sn* в незначительном количестве может остаться в растворе при малом времени кипячения. После добавления последней порции $SnCl_4$ раствор кипятился 5 мин. и затем центрифугировался. Фильтрат упаривался досуха с добавлением соляной кислоты для удаления нитрат-иона. Остаток растворялся в воде, и из раствора пропусканием сероводорода осаждался сульфид индия. Последний отделялся центрифугированием от раствора, промывался водой, спиртом и эфиром и высушивался, как это делалось при определении радиоиндия в работах [8].

Для выделения соединения индия из обогащенной фракции $InCl_3$ растворялся в 0,1 N соляной кислоты, и этим раствором производилось экстрагирование In из бензольного раствора тетрафенилолова. Активный раствор, тщательно промытый бензолом, упаривался досуха для удаления кислоты. Осадок растворялся в воде, и из раствора действием сероводорода осаждался сульфид индия. Последний выделялся на мишень так же, как описано выше. Результаты сведены в табл. 3.

Таблица 3

Соединение олова	$Sn(C_6H_5)_4$	Sn^*SO_4
Количество олова в *мг*	0,55	0,42
Навеска In в *мг*	12,45	16,85
Рассчитанное количество In_2S_3 в *мг*	17,70	23,95
Масса In_2S_3 на мишени в *мг*	9,6	9,6
Активн. In_2S_3 в нулевое время имп/мин·10^{-4}	3,21	3,27
Активн. на след. день	Фон	Фон

Из данных таблицы рассчитывается выход:

$$x = \frac{1,53 \cdot 3,27 \cdot 10^4 \cdot 23,95}{2 \cdot 3,21 \cdot 10^4 \cdot 17 \cdot 70} \cdot 100 = 105,7\%.$$

Полученная величина в пределах ошибки опыта свидетельствует о количественном выходе In^{113m}.

ВЫВОДЫ

Описан метод получения In^{113m} без носителя. Метод сводится к синтезу $Sn(C_6H_5)_3Cl$ и $Sn(C_6H_5)_4$ из облученного нейтронами олова и экстрагированию бензольных растворов этих соединений водой или разбавленной соляной кислотой. Созданы длительно действующие источники In^{113m}. Определен выход In^{113m} и его радиохимическая чистота. Показана возможность разделения ядерных изомеров Sn^{121}.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 3. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, А. В. Лапицкий, Н. П. Руденко, Получение радиоактивных изотопов, Госхимиздат, Москва, 1954.
2. А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов и А. Ютландов, Усп. химии, 24, 5, 527, 1955.
3. М. И. Корсунский, Изомерия атомных ядер, ГИИТЛ, Москва, 1954.
4. P. T. Barret, Proc. Roy. Soc. A., 218, 104, 1953.
5. G. T. Goldsmith, E. Bleuler, Journ. Phys. a. Colloid. Chem., 54, 717, 1950.
6. E. Jacobi, Helv. Phys. Acta, 22, 66, 1949.
7. H. Laurent, Journ. chim. phys., 48, 412, 1951.
8. Metcalf, Glendenin, Fission Products., КН. 2, 3, 127, 128, 265, 268, 1951
9. Н. П. Руденко, «Применение меченых атомов в аналитической химии», под редакцией А. П. Виноградова, Изд-во АН СССР, Москва, 1955, стр. 155.

). А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Синтетические методы в области металлоорганических соединений элементов III группы, вып. 1, Изд-во АН СССР, Москва — Ленинград, 4947.
. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, ГНТИ, Химиздат, Москва — Ленинград, 1917.
!. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Синтетические методы в области металлоорганических соединений элементов IV группы, вып. 5, Изд-во АН СССР, Москва — Ленинград, 1947.
. В. Д. Нефедов, Н. А. Варшав, Журн. физ. химии, 28, 1954.

THE PRODUCTION OF In^{113m} FROM NEUTRON-BOMBARDED TIN WITH THE AID OF METALLO-ORGANIC COMPOUNDS

. D. Nefedov, G. P. Lepnev, E. N. Synotova, M. A. Toropova (*Leningrad*)

Summary

It has been shown that a long life carrier-less source of In^{113m} can be produced, using metallo-organic compounds $[Sn(C_6H_5)_4$ and $Sn(C_6H_5)_3Cl]$ as parent substance.

A method has been developed for obtaining very pure preparations of In^{113m} in quanti-ive yields.

РАСЧЕТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ЭТАНА И ЕГО ДЕЙТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ

И. Ф. Ковалев

Расчеты колебательных спектров насыщенных углеводородов, которые, как известно, являются основной составной частью многих нефтей, представляют значительный интерес. Предварительное знание колебательных спектров индивидуальных веществ может оказаться весьма полезным практически при качественном исследовании состава сложных природных смесей методами комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения. Безусловно важно в теоретическом и в практическом отношении детальное исследование этана — простейшего представителя насыщенных углеводородов, имеющего связь С—С.

Систематические расчеты колебательных спектров насыщенных углеводородов были произведены Б. И. Степановым [1], который предположил, что входящие в потенциальные функции этих углеводородов в естественной системе координат силовые коэффициенты имеют одинаковые значения для всего гомологического ряда, причем силовые коэффициенты, соответствующие связям С — Н, различны для групп СН, CH_2, CH_3 и CH_4. Некоторые недиагональные силовые коэффициенты в потенциальной функции этана (и, следовательно, в потенциальных функциях следующих углеводородов) были при этом положены равными нулю на основании качественных квантово-химических соображений.

В то время, когда Б. И. Степанов производил расчет потенциальной функции этана [2] (1941 г.), такое пренебрежение некоторыми силовыми коэффициентами было совершенно неизбежно, так как были известны колебательные спектры лишь двух изотопических молекул, а именно, легкого C_2H_6 и полностью дейтерированного C_2D_6 этана, вследствие чего экспериментально определенных частот оказалось недостаточно для надежного вычисления всех силовых коэффициентов потенциальной функции.

Исследованиям потенциальной функции этана, кроме цитированной нами работы Б. И. Степанова, было посвящено несколько более поздних работ других авторов [3—6].

Все указанные авторы, делая начальные предположения относительно величин тех или иных силовых коэффициентов [3, 4], или коэффициентов влияния [5, 6], и осуществляя соответствующий расчет, исходили из экспериментального материала только по колебательным спектрам C_2H_6 и C_2D_6. При этом или некоторые [4], или многие [3, 5, 6] взаимодействия между колебательными координатами и соответствующие им коэффициенты потенциальной функции приравнивались нулю. Кроме того, результаты их исследований не были проверены на расчете изотопических и других родственных молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОТНЕСЕНИЕ ЧАСТОТ

Расчет, произведенный в настоящей работе, базируется на более поздних экспериментальных данных для частот C_2H_6, C_2H_5D, C_2HD_5 и C_2D_6. При решении задачи принимались во внимание опытные данные по комбинационным спектрам и инфракрасным спектрам поглощения, полученные Ститтом [7], Позеем и Баркером [18], Л. Смитом [9], Гемптине и Ристом [10, 11].

Равновесная конфигурация молекул этана и гексадейтероэтана, вероятнее всего, относится к точечной группе симметрии D_{3d}. Общее число колебательных степеней свободы равно 18. Восемнадцатимерное представление точечной группы симметрии D_{3d} разбивается на неприводимые представления следующим образом:

$$\Gamma = 3A_{1g} + A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u + 3E_g.$$

едовательно, общее число различных частот, соответствующих нормальым колебаниям, равно 12.

В данной работе использовано, как наиболее объективное, отнесение ндаментальных частот, осуществленное Позеем и Баркером [8] для ана и Ститтом [7] для гексадейтероэтана. Объективность их рассуждений дтверждается самыми поздними исследованиями колебательных спектв ряда дейтероэтанов [12—14] и приведенными ниже расчетами.

Равновесная конфигурация молекул моно- и пентадейтероэтана отсится к точечной группе симметрии C_s. Имеют место колебания следуюих типов:

$$\Gamma = 11A' + 7A''. \qquad (2)$$

терпретация частот колебаний этих молекул, принятая в настоящей атье, отличается от предложенной в работах [8, 10, 11].

Монодейтероэтан C_2H_5D. Частоте ν_2 Позей и Баркер [8] приписывают значение 1365 $см^{-1}$, вычисляя ее из параллельной составной линии 53,53 $см^{-1}$, которую они рассматривают как комбинацию линии 1388 $см^{-1}$), и искомой ненаблюдаемой параллельной линии ν_2. Гемптине и Риет] в комбинационном спектре наблюдали линию 2740 $см^{-1}$, которую по алогии с авторами [8] также считают комбинацией двух линий, соотствующих тем же частотам. Значение частоты ν_2, вычисленное из й составной линии, равно 1350 $см^{-1}$.

В данной статье частоте ν_2 приписано значение $\sim$1300 $см^{-1}$. В инфраасном спектре действительно наблюдается слабая полоса 1297 $см^{-1}$. ставные же линии 2740 и 2753,53 $см^{-1}$ могут быть объяснены на основаи других возможных сочетаний. Вероятнее всего, это колебание является мбинацией $\nu_3(A'')$ и $\nu_{11}(A'')$, принадлежит к типу симметрии A', слабо оявляется в комбинационном спектре и очень слабо в инфракрасном ответствующая линия не наблюдена Гемптине и Риетом [10]).

Частоту 1314 $см^{-1}$, наблюдаемую в инфракрасном спектре, надо отожтвить не с $\nu_8(A')$, как это делают авторы [10,11], а с $\nu_{11}(A'')$. Частоте A') следует приписать значение $\sim$ 1460 $см^{-1}$. В инфракрасном поглощеи (газ) действительно наблюдается полоса 1479 $см^{-1}$.

Комбинационная линия 2965 $см^{-1}$, степень деполяризации которой не мерена, отнесена к $\nu_{10}(A')$, инфракрасные интенсивные полосы 2933 и 4 $см^{-1}$ — соответственно к $\nu_5(A')$ и $\nu_{12}(A'')$. Слабая же инфракрасная лоса 1161 $см^{-1}$ является составной: $\nu_{12}(A'') + \nu_4(A'') - \nu_4(A'')$ или $\nu_8(A'') + \nu_{12}(A'') - \nu_{11}(A')$. Такое отнесение, во-первых, полностью согласуется с авилами отбора, облегчает интерпретацию составных частот 3230, 1 $см^{-1}$ и других (табл. 3). Во-вторых, подтверждается исследованиями отопического смещения и оправдывается расчетами.

Пентадейтероэтан C_2HD_5. Частоте ν_2 (A'), которая Гемпе и Риетом [10] считается ненаблюденной, следует приписать значение 4 $см^{-1}$. Соответствующая линия наблюдается как в комбинационном е она имеет среднюю интенсивность и является деполяризованной), и в инфракрасном спектрах. Рассмотрение формы соответствующего лебания говорит о том, что оно связано в основном с изменениями ов (группы CH_2D); изменения длин связей С—Н составляют менее от изменений углов. Следовательно, такое отнесение не противоречит авилам отбора, согласно которым частоты деформационных колебаний оляризованы, если в данных нормальных колебаниях одновременно изменяются значения длин связей.

Кроме того, сопоставление форм нормальных колебаний с изменениями ечающих им частот при изотопическом переходе:

		$(CH_3 - CH_2D) \rightleftarrows$	$(CD_3 - CD_2H) \rightleftarrows$	$(CD_3 - CD_3)$
ν_2, $см^{-1}$	вычисл.	1296	1301	1139
	наблюд.	1297	1304	1158

подтверждает правильность такого отнесения. Частоты $\nu_2(C_2H_5D)$ и $\nu_2(C_2HD_5)$ связаны в основном с изменениями углов α'_{46} и α'_{56} и очень мало отличаются между собою по величине. Иная картина наблюдается для частот $\nu_2(C_2HD_5)$ и $\nu_2(C_2D_6)$. Замена атома дейтерия в группе CD_3 водородом [изотопический переход $(CD_3—CD_3) \rightarrow (CD_3—CD_2H)$] приводит к значительному повышению частоты рассматриваемого колебания.

К колебанию $\nu_8(A'')(C_2HD_5)$ в работе [11] отнесена частота 1304 $см^{-1}$. Более правдоподобно, исходя из сопоставления форм колебаний и соответствующих частот в изотопическом переходе:

		$(CH_3 — CH_2D) \rightleftarrows$	$(CD_3 — CD_2H) \rightleftarrows$	$(CD_3 — CD_3)$.
$\nu_8(A'')$, $см^{-1}$	вычисл.	1470	1062	1085
	наблюд.	1460	1058	1102

отождествить с этим колебанием комбинационную частоту 1058 $см^{-1}$. Действительно, колебания ν_8 связаны для этих изотопических молекул с изменениями угловых координат соответственно групп CH_3, CD_3, CD_3. Поэтому замена атома водорода дейтерием при переходе $(CH_3—CH_2D) \rightarrow (CD_3—CD_2H)$ ведет к значительному понижению частоты. При переходе же $(CD_3—CD_2H) \rightarrow (CD_3—CD_3)$ значение интересующей нас частоты меняется мало.

Исследование форм колебаний $\nu_9(A')$ и $\nu_9(A'')$ показывает, что они связаны с изменениями угловых координат (соответствующих углам H—C—C, H—C—D), причем примерно одинаково по величине и противоположно по направлению меняются углы обеих частей молекулы. Поэтому возможно значительное понижение соответствующих частот при переходе от C_2H_5D к C_2HD_5 и незначительное их изменение при переходе от C_2HD_5 к C_2D_6, что и подтверждается расчетами изотопического смещения. К $\nu_9(A'')$ следует отнести очень слабую комбинационную линию 631 $см^{-1}$, которой соответствует интенсивная полоса 635 $см^{-1}$ в инфракрасном спектре, к ν_9 (A') — инфракрасную полосу 620 $см^{-1}$, но не 764 $см^{-1}$, как это делают авторы [11]. Частота же 764 $см^{-1}$ является составной (табл. 3).

Аналогичные соображения заставляют с колебаниями $\nu_{12}(A')$ и $\nu_{12}(A'')$ отождествить соответственно слабую комбинационную линию 1003 $см^{-1}$ и слабую инфракрасную полосу 948 $см^{-1}$.

Интерпретация авторами [11] остальных фундаментальных частот молекул C_2H_5D и C_2HD_5 не вызывает возражений (табл. 1).

Другие наблюденные в комбинационном и инфракрасном спектрах линии вполне удовлетворительно интерпретируются как комбинации гармоник (табл. 3).

РАСЧЕТ СИЛОВЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ И ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ

В данной работе при расчете использована наиболее вероятная равновесная конфигурация молекулы этана точечной группы симметрии D_{3d}. В качестве координат выбраны естественные колебательные координаты, т. е. изменения длин равновесных связей и величин равновесных углов (см. рисунок): Q (изменение связи C—C), q_i $(i=1—6)$ (изменение связей C—H), α_{ij} $(ij = 1 — 6;\ i \neq j)$ (изменение валентных углов H—C—H), β_i $(i = 1 — 6)$ (изменение валентных углов C—C—H)*.

Координаты дейтероэтанов обозначены теми же буквами, но со штрихами сверху: q_i' (изменение связей C—D), α_{ij}' (изменение углов H—C—D), β_i' (изменение углов C—C—D), α_{ij}'' (изменение углов D—C—D).

Из 19 координат вследствие наличия дополнительных соотношений

$$\alpha_{12} + \alpha_{23} + \alpha_{13} + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = 0,$$
$$\alpha_{45} + \alpha_{56} + \alpha_{46} + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6 = 0,$$

* Колебание типа A_{1u}, соответствующее в молекуле поворотному смещению одной группы CH_3 относительно другой, в работе не рассматриваются, и соответствующая координата не вводится.

Интерпретация колебательных спектров этана и его дейтерозамещ

Координаты	CH_3-CH_3				CH_3-CH_2D					CH_2D-CH_2D (C_{2h})				CH_2D-CH_2D (C_2)				CH_3-CD_2H (C_s)				CH_3-CD_3 (C_{3v})			CH_2D-CHD_2 (C_s)			CH_2D-C	
	Тип колебания	Эксперим.		Вычисл.	Тип колебания	Эксперим.			Вычисл.	Тип колебания	Эксперим.		Вычисл.	Тип колебания	Эксперим.		Вычисл.	Тип колебания	Эксперим.		Вычисл.	Тип колебания	Эксперим.	Вычисл.	Тип колебания	Эксперим.	Вычисл.	Тип колебания	Эксперим.
		комбинац. (жидк.)	инфр.			комбинац. жидк.	комбинац. газ	инфр. (газ)			комбинац. (жидк.)	инфр. (газ)			комбинац. (жидк.)	инфр. (газ)			комбинац. (жидк.)	инфр. (газ)									
$q^{(1)}$		2899 } 2955 }		2919	A'	2883 } — }	2896 } 2953 }	2896** } 2952 }	2920	A_g	2933		2935	A	2940		2941	A'			2920	A_1		2920	A'		2941		
$\alpha^{(2)} = -\beta^{(2)}$	A_{1g}	1375*		1385	A'	1300*		1297	1296	A_g			1297	A	1283		1280	A'			1311	A_1		1117	A'		1323		
Q		993		997	A'	977	978		984	A_g	903		922	A	971	970	972	A'			949	A_1		911	A'		945		
$q^{(2)}$	A_{2u}		2894 } 2954 }	2923	A'	2938	2950	2933	2940	[illegible]		2947	2948	B			2939	A'			2147	A_1		2113	A'		2140		
$\alpha^{(1)} = -\beta^{(1)}$			1379	1387	A'	1384		1389	1387	B_u		1278	1269	B		1283	1278	A'			1388	A_1		1387	A'		1278		
$q^{(2)}$			2989	2990	A''	2977		2982	2989	A_u			2988	A			2971	A''			2219	E		2218	A''		2219		
					A'	2176	2180	2185	2182	B_u		2195	2188	[illegible]		2184	2179	A'			2957				A'		2959		
$\alpha^{(1)}$	E_u		1480	1476	A''	1460		1470	1470	A_u		1292	1300	A		1329	1332	A''			1469	E		1469	A''		1310		
					A'	1460*		1479	1476	[illegible]		1471	1459	B		1446	1444	A'			1469				A'		1444		
$\beta^{(2)}$			821	833	A''	805		804	811	A_u		792	794	A			679	A''			697	E		685	A''		685		
					A'	717		721	728	B_u		666	674	B		744	755	A'			749				A'		648		
$q^{(1)}$		2960		2965	A''	2953		2967	2965	B_g	2956		2964	B		2970	2983	A''			2978	E		2978	A''		2976		
					A'	2965			2974	A_g	2177		2178	A		2207	2188	A'			2987				A'		2184		
$\alpha^{(2)}$	E_g	1460		1464	A''	1306		1314	1317	B_g	1318		1328	[illegible]		1314	1318	A''			1292	E		1063	A''		1284		
					A'	1460*		1450	1448	A_g	1445		1440	A		1465	1450	A'			1093				A'		1083		
$\beta^{(1)}$		1170*		1174	A''	1157		1144	1136	B_g	1050		1102	B		1045	1029	A''			1096	E		1095	A''		1057		
					A'	1117			1103	A_g			1029	A		1058	1082	A'			1069				A'		1011		
	A_{1u}		275*		A''				270*	A_u			265*	A			265*	A''			265*	A_2			A''				

* Частоты установлены косвенным методом на основании экспериментальных данных.
** Скобками отмечены дублеты, возникшие вследствие резонанса Ферми.

Таблица 1

…ных (частоты даны в $см^{-1}$)

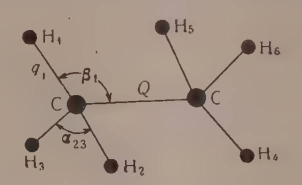
…$_2(C_1)$	$CHD_2—CHD_2$ (C_{2h})					$CHD_2—CHD_2$ (C_2)					$CH_2D—CD_3$ (C_s)				$CD_3—CD_2H$					$CD_3—CD_3$			
		Эксперим.					Эксперим.					Эксперим.				Эксперим.					Эксперим.		
		комбинац.					комбинац.									комбинац.							
Вычисл.	Тип колебания	жидк.	газ	инфр.	Вычисл.	Тип колебания	жидк.	газ	инфр.	Вычисл.	Тип колебания	комбинац.	инфр.	Вычисл.	Тип колебания	жидк.	газ	инфр.	Вычисл.	Тип колебания	комбинац.	инфр.	Вычисл.
2940	A_g	2146	2154		2146	A	2155	2164	2166	2150	A'			2941	A'	2150, 2081	2163, 2097	2165, 2094	2112		2147, 2083		2115
295	A_g				1324	A				1294	A'			1115	A'	1304		1304	1301	A_{1g}	1158		1139
904	A_g	872	872		869	A	900	901	917	889	A'			892	A'	863	866	863	863		852		850
2147	B_u			2149	2148	B			2138	2143	A'			2114	A'	2118		2145	2146			2111, 2087	2109
293	B_u			1083	1079	B	1057		1067	1066	A'			1289	A'	1073			1072	A_{2u}		1072	1070
2220	A_u			2233	2228	A	2218		2218	2214	A''			2218	A''	2205		2205	2207			2236	2226
2956	B_u			2956	2968	B			2948	2955	A'			2218	A'	2940	2953	2948	2959				
1318	A_u			1310	1304	A	1282			1284	A''			1308	A''	1058		1070	1062	E_u		1102	1085
1445	B_u				1276	B				1296	A'			1446	A'				1071				
723	A_u			618	621	A	652			650	A''			678	A''	631		635	615			601	590
661	B_u			692	697	B			654	635	A'			629	A'			620	631				
2979	B_g	2211	2218		2209	B	2228	2239	2248	2224	A''			2977	A''	2221		2231	2226		2225		2207
2183	A_g	2935	2943		2949	A	2945	2954	2970	2962	A'			2182	A'	2258		2242	2217				
1289	B_g	1301			1283	B	1316		1316	1310	A''			1072	A''	1296		1310	1294	E_g	1055		1050
1103	A_g	1105	1105		1109	A	1113	1115	1135	1127	A'			1065	A'	1130		1133	1122				
1055	B_g	943			956	B	1002		1017	998	A''			1049	A''			948	955		970		952
1000	A_g	1052			1021	A	998		1007	981	A'			984	A'	1003			986				
	A_u				265*	A				265*	A''				A''	263*				A_{1u}		200	

зависимыми являются 17. При расчете использованы следующие геотрические параметры равновесной конфигурации молекул: $S_{C-H} = 1{,}09\,Å$; $_{-C} = 1{,}54\,Å$; все углы тетраэдрические.

Весь расчет произведен в матричной форме с применением методов . В. Волькенштейна, М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова [1] и С. Маянца [15]. Ангармоничность учитывалась по формуле

$$\omega' = \omega(1 + \eta_i\,\omega), \tag{4}$$

е $\eta_i = \eta_в$ или $\eta_д$ — коэффициенты ангармоничности соответственно для лентных и деформационных колебаний. В табл. 2 приведены обозначея силовых коэффициентов. Выражения кинематических коэффициентов вековые уравнения не приводятся ввиду их громоздкости.



Координаты молекулы этана

При расчете силового поля этана были использованы экспериментале данные по колебательным спектрам C_2H_6, C_2H_5D, C_2HD_5 и C_2D_6, также предварительно вычисленные в первом приближении производе от частот по силовым коэффициентам. Значения силовых коэффициен-, полученные по методу вариации, следующие (в единицах 10^6 $см^{-2}$):

$$K_Q = 7{,}576;\ k_q = 8{,}695;\ A = A_\beta - B_\alpha = 0{,}466;\ H_q = -0{,}001;$$
$$h = 0{,}079;\quad h' = -0{,}032;\quad h'' = 0{,}003;\quad l_{\alpha\beta} = \bar{l}_{\alpha\beta} - 0_{\alpha\beta} = -0{,}038;$$
$$l_\alpha = \bar{\bar{l}}_\alpha - 0_{\alpha\beta} = -0{,}032;\ l_\beta = -0{,}032;\ k_\alpha = \bar{k}_\alpha - 0_{\alpha\beta} = 0{,}767;$$
$$k_\beta = 0{,}971;\ p_{\alpha\beta} = -0{,}012;\ r_{\alpha\beta} = -0{,}012;\ l'_\alpha = -0{,}023;$$
$$l''_\alpha = -0{,}020;\ m_\beta = 0{,}135;\ n_\beta = -0{,}030;\ a_\alpha = 0{,}378;$$
$$a_\beta = 0{,}373;\ b_\alpha = 0{,}006;\ b_\beta = 0{,}004;\ b'_\alpha = -0{,}030;$$
$$b''_\alpha = -0{,}034;\ c_\beta = -0{,}039;\ d_\beta = -0{,}031.$$

эффициенты ангармоничности равны (в сантиметрах)

$$\eta_в = -0{,}0101;\quad \eta_д = -0{,}0186.$$

Таблица 2

Силовые коэффициенты этана

Q	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	α_{12}	α_{23}	α_{13}	α_{45}	α_{56}	α_{46}	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
K_q	H_q	H_q	H_q	H_q	H_q	H_q	B_α	B_α	B_α	B_α	B_α	B_α	A_β	A_β	A_β	A_β	A_β	A_β
H_q	K_q	h	h	h'	h''	h''	a_α	b_α	a_α	b''_α	b'_α	b''_α	a_β	b_β	b_β	c_β	d_β	d_β
B_α	a_α	a_α	b_α	b''_α	b''_α	b'_α	$\bar{k}_\alpha$	$\bar{l}_\alpha$	$\bar{l}_\alpha$	l'_α	l''_α	l''_α	$\bar{l}_{\alpha\beta}$	$\bar{l}_{\alpha\beta}$	$0_{\alpha\beta}$	$r_{\alpha\beta}$	$r_{\alpha\beta}$	$p_{\alpha\beta}$
A_β	a_β	b_β	b_β	c_β	d_β	d_β	$\bar{l}_{\alpha\beta}$	$0_{\alpha\beta}$	$\bar{l}_{\alpha\beta}$	$r_{\alpha\beta}$	$p_{\alpha\beta}$	$r_{\alpha\beta}$	K_β	l_β	l_β	m_β	n_β	n_β

Вычисление частот при этих новых значениях параметров произилось путем решения соответствующих вековых уравнений методом ледовательной диагонализации с последующей проверкой и уточнением а корней по методу Л. С. Маянца. Вычисленные колебательные спектры на и всех его дейтеропроизводных приведены в табл. 1.

Таблица 3

Обертоны и составные частоты колебательных спектров некоторых дейтерированных этанов (частоты даны в $см^{-1}$)

Комбинац. (жидк.)	Инфр. (газ)	Интерпретация	Тип симметрии
		$CH_3—CH_2D$ (C_s)	
	3230 (сл)	$\nu_2(A')+\nu_9(A'')+\nu_{12}(A'')$; $\nu_1(A')+\nu_4(A'')$	A', A''
	3011 (сл)	$\nu_8(A')+\nu_9(A')+\nu_9(A'')$	A''
2864 (ср)		$\nu_8(A')+\nu_6(A')$	A'
2740 (сл)		$\nu_8(A'')+\nu_{11}(A'')$	A'
2236 (ср)		$2\nu_{12}(A')$	A'
	1526 (ср)	$\nu_9(A'')+\nu_9(A')$	A''
	1495 (ср)	$\nu_8(A')+\nu_{10}(A'')-\nu_1(A')$	A''
	1490 (ср)	$\nu_8(A'')+\nu_9(A')-\nu_9(A')$	A''
	1446 (ср)	$2\nu_9(A')$	A'
	1161 (сл)	$\nu_8(A'')+\nu_{12}(A'')-\nu_{11}(A')$; $\nu_{12}(A'')+$ $+\nu_4(A'')-\nu_4(A'')$	A', A''
	949 (о. сл)	$\nu_2(A')+\nu_9(A'')-\nu_{12}(A'')$	A'
	943 (о. сл)	$\nu_9(A'')+\nu_{11}(A'')-\nu_{11}(A')$	A'
	813 (ср)	$\nu_7(A')-\nu_6(A')$; $3\nu_4(A'')$	A', A''
	712 (сл)	$\nu_7(A')-\nu_8(A'')$; $\nu_1(A')-\nu_7(A,)$	A'', A'
		$CH_2D—CH_2D(C_2h—C_2)$	
2878	2886 (сл)	$2\nu_8(B)$	$A(C_2)$
2862 (ср)		$\nu_{12}(A_g)+2\nu_3(A_g)$	$A_g(C_{2h})$
	2775 (сл)	$\nu_8(B_u)+\nu_{11}(B_g)$; $\nu_8(A)+\nu_8(B)$; $\nu_2(A_g)+\nu_8(B_u)$	$A_u(C_{2h})$, $B(C_2)$, $B_u(C_{2h})$
	2757 (сл)	$\nu_{11}(A)+\nu_6(B)$	$B(C_2)$
	2602 (сл)	$\nu_2(A)+\nu_{11}(B)$	$B(C_2)$
	2584 (сл)	$\nu_6(B_u)+\nu_{11}(B_g)$	$A_u(C_{2h})$
2249 (ср)		$\nu_2(A)+\nu_3(A)$	$A(C_2)$
	2247 (сл)	$\nu_3(A)+\nu_6(B)$; $\nu_2(A)+\nu_3(A)$	$B(C_2)$, $A(C_2)$
2228 (ср)		$\nu_3(A_g)+\nu_{11}(B_g)$	$B_g(C_{2h})$
	1323 (ср)	$\nu_4(A)+\nu_{12}(B)$	$B(C_2)$
	1142 (с)	$\nu_6(B)+\nu_{11}(B)-\nu_8(B)$; $\nu_2(A_g)+\nu_8(A_u)-$ $-\nu_{11}(A_g)$	$B(C_2)$, $A_u(C_{2h})$
1065 (сл)		$\nu_4(A_u)+\nu_9(A_u)$	$A_g(C_{2h})$
	1000 (ср)	$\nu_4(A)+\nu_9(B)$	$B(C_2)$
	988 (сл)	$\nu_6(B)+\nu_9(B)-\nu_{12}(B)$	$B(C_2)$
978 (ср)	978 (сл)	$\nu_2(A)+\nu_9(B)-\nu_{12}(B)$	$A(C_2)$
	964 (о. сл)	$\nu_3(A)+\nu_{11}(B)-\nu_8(A)$	$B(C_2)$
	950 (ср)	$\nu_3(A+\nu_{11}(B)-\nu_8(A)$; $\nu_3(A)+\nu_6(A)-\nu_{11}(B)$	$B(C_2)$
		$\nu_4(A)+\nu_9(A)$	$A(C_2)$
	943 (ср)	$\nu_4(A_u)+\nu_9(B_u)$	$B_u(C_{2h})$
	921 (сл)	$\nu_{10}(A)-\nu_6(B)$	$B(C_2)$
	916 (сл)	$\nu_9(A_u)+\nu_{11}(A_g)-\nu_{11}(B_g)$	$B_u(C_{2h})$
	830 (о. сл)	$\nu_7(B)-\nu_8(A)$; $\nu_1(A)-2\nu_{12}(B)$	$B(C_2)$, $A(C_2)$
	808 (с)	$3\nu_4(A)$; $\nu_{12}(A)-\nu_4(A)$	$A(C_2)$
		$\nu_8(A_u)+\nu_9(A_u)-\nu_6(B_u)$	$Bu(C_{2h})$
	750 (ср)	$\nu_7(B_u)-\nu_{11}(A_g)$	$Bu(C_{2h})$
		$CHD_2—CHD_2(C_{2h}—C_2)$	
	3450 (ср)	$\nu_2(A)+\nu_5(B)$; $\nu_5(B_u)+\nu_{11}(B_g)$	$B(C_2)$, $A_u(C_{2h})$
	3172 (ср)	$\nu_1(A)+\nu_{12}(B)$	$B(C_2)$
	3081 (ср)	$\nu_3(A_g)+\nu_7(A_u)$	$A_u(C_{2h})$
	2221 (сл)	$\nu_3(A)+\nu_{11}(B)$	$B(C_2)$
	2214 (сл)	$\nu_3(A)+\nu_8(B)$	$B(C_2)$
	2202 (сл)	$\nu_6(B)+\nu_{11}(A)$	$B(C_2)$
	2187 (с)	$\nu_6(B_u)+\nu_{11}(A_g)$	$B_u(C_{2h})$
2186 (о. сл)		$\nu_3(A)+\nu_8(A)$	$A(C_2)$
2174 (о. сл)		$\nu_3(A_g)+\nu_{11}(B_g)$; $\nu_3(A)+\nu_8(A)$	$B_g(C_{2h})$, $A(C_2)$
2117 (с)	2126 (ср)	$2\nu_6(B)$	$A(C_2)$
2106 (ср)		$\nu_{11}(A)+\nu_{12}(A)$	$A(C_2)$
2102 (ср)		$2\nu_{12}(A_g)$	$A_g(C_{2h})$

Таблица 3 (*продолжение*)

Комбинац. (жидк.)	Инфр. (газ)	Интерпретация	Тип симметрии
		CHD_2—CHD_2(C_{2h}, C_2)	
2064 (сл)		$\nu_{11}(A_g)+\nu_{12}(B_g)$; $2\nu_3(A)+\nu_4(A)$	$B_g(C_{2h})$, $A(C_2)$
1997 (сл)		$2\nu_{12}(A)$; $\nu_{12}(A_g)+\nu_{12}(B_g)$	$A(C_2)$, $B_g(C_{2h})$
	1107 (с)	$\nu_8(A)+\nu_{11}(A)-\nu_{11}(B)$	$B(C_2)$
	948 (сл)	$2\nu_{12}(A)-\nu_6(B)$	$B(C_2)$
	943 (сл)	$\nu_7(B)-2\nu_{12}(A)$	$B(C_2)$
930 (сл)		$\nu_7(A)-\nu_8(A)$; $\nu_{10}(A)-2\nu_{12}(B)$; $\nu_4(A)+\nu_9(A)$	$A(C_2)$
916 (о. сл)		$\nu_{10}(B)-\nu_{11}(B)$	$A(C_2)$
		$\nu_7(A)-2\nu_9(B)$; $\nu_5(B_u)-2\nu_9(A_u)$	$A(C_2)$, $B_u(C_{2h})$
	908 (о. сл)	$\nu_2(A)+\nu_3(A)-\nu_{11}(B)$	$B(C_2)$
891 (ср)	898 (с)	$\nu_1(A_g)-\nu_{11}(B_g)$; $\nu_1)A-\nu_{11}(B)$	$B_g(C_{2h})$, $B(C_2)$
845 (о. сл)	843 (ср)	$\nu_5(B_u)-\nu_{11}(B_g)$	$A_u(C_{2h})$
812 (о. сл)	821 (о. сл)	$\nu_5(B)-2\nu_9(B)$	$B(C_2)$
		$3\nu_4(A)$; $\nu_7(B_u)-\nu_5(B_u)$	$A(C_2)$, $A_g(C_{2h})$
	807 (о. сл)	$\nu_7(B)-2\nu_6(B)$	$B(C_2)$
	764 (сл)	$\nu_9(B)+\nu_{10}(B)-\nu_5(B)$	$B(C_2)$
	760 (сл)	$\nu_5(B)+\nu_9(B)-2\nu_{12}(B)$	$A(C_2)$
	724 (ср)	$\nu_7(B)-\nu_7(A)$	$B(C_2)$
		CD_3—CD_2H(C_s)	
	2966 (с)	$\nu_1(A')+\nu_3(A')$; $\nu_7(A')+\nu_4(A'')-\nu_4(A'')$; $\nu_8(A'')+2\nu_{12}(A'')$	A', A', A''
	2620 (ср)	$2\nu_{11}(A'')$	A'
	2600 (с)	$2\nu_2(A'_1)$; $\nu_2(A')+\nu_{11}(A'')$	A', A''
2134 (ср)	2136 (сл)	$\nu_3(A')+2\nu_9(A'')$; $\nu_{11}(A')+\nu_{12}(A')$	A'
	2112 (ср)	$\nu_1(A')+\nu_5(A')-\nu_7(A'')$; $\nu_8(A'')+\nu_{11}(A'')-\nu_4(A'')$	A''
		$\nu_3(A')+\nu_9(A')+\nu_9(A'')$; $\nu_3(A')+2\nu_9(A')$	A'', A'
	2082 (ср)	$\nu_7(A')-\nu_3(A')$; $\nu_1(A')+\nu_4(A'')-\nu_4(A'')$; $\nu_{11}(A')+\nu_{12}(A'')$	A', A', A''
2065 (ср)	2075 (ср)	$\nu_1(A')+\nu_9(A'')-\nu_9(A'')$; $\nu_1(A')+\nu_5(A')-\nu_{10}(A'')$	A', A''
2002 (ср)		$\nu_3(A')+\nu_{11}(A')$	A'
1453 (сл)		$\nu_5(A')+\nu_9(A')-\nu_2(A')$	A'
	1328 (ср)	$\nu_4(A'')+\nu_6(A')$	A''
1114 (сл)		$\nu_5(A')-\nu_{12}(A')$	A'
1104 (сл)		$\nu_3(A')+\nu_{11}(A'')-\nu_8(A'')$	A'
964 (ср)		$\nu_1(A')-\nu_{11}(A')$; $\nu_{10}(A')-\nu_2(A')$	A'
	915 (сл)	$\nu_4(A'')+\nu_9(A'')$; $\nu_{10}(A'')-\nu_{11}(A'')$; $\nu_4(A'')+\nu_9(A'')+\nu_{10}(A')-\nu_{10}(A'')$	A', A', A''
	842 (сл)	$\nu_5(A')-\nu_2(A')$	A'
802 (сл)		$\nu_5(A')-\nu_2(A')$; $\nu_8(A'')-\nu_4(A'')$	A'
	764 (сл)	$\nu_7(A')-\nu_1(A')$; $\nu_1(A')-2\nu_{11}(A'')$	A'
		$\nu_5(A')+\nu_9(A')+\nu_{12}(A'')-\nu_7(A')$	A''
	721 (сл)	$\nu_7(A')-\nu_{10}(A'')$; $\nu_2(A')+\nu_{11}(A'')-2\nu_{12}(A'')$	A''
	653 (сл)	$\nu_6(A')+\nu_{11}(A'')-2\nu_3(A')$	A''
	645 (сл)	$\nu_9(A'')+\nu_{10}(A')-\nu_{10}(A'')$	A'
	640 (сл)	$\nu_1(A')+\nu_9(A')-\nu_5(A')$; $\nu_9(A'')+\nu_{11}(A'')-\nu_2(A')$	A'
		$\nu_9(A'')+\nu_4(A'')-\nu_4(A'')$	A''
	613 (сл)	$\nu_{10}(A')+\nu_{11}(A'')-\nu_7(A')$	A''
	596 (сл)	$\nu_{10}(A'')+\nu_{11}(A'')-\nu_7(A')$; $\nu_3(A')-\nu_4(A'')$	A', A''

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Потенциальная функция, вычисленная в настоящей работе на основе новых экспериментальных данных для этана и его дейтерозамещенных, с учетом исследований чувствительностей частот (производных от частот по силовым коэффициентам) и тех долей для каждой из чистот, которые обусловлены различными параметрами, удовлетворительно характеризуют реальное силовое поле молекулы этана. Правильность проведенных ис-

следований и полученных результатов подтверждается расчетами колебательных спектров изомеров молекул $CH_2D—CH_2D$ и $CHD_2—CHD_2$. Экспериментальные колебательные спектры для этих дейтероэтанов получены авторами [12—14] и не были использованы для вычисления потенциальной функции. В табл. 1 дано сравнение вычисленных значений частот с экспериментальными. Получено весьма хорошее совпадение расчетов с опытом: среднее абсолютное отклонение ($\bar{h}$) вычисленных значений частот от наблюденных * менее 9 $см^{-1}$, максимальное отклонение равно 33 $см^{-1}$ [для одной из частот, а именно ν_{10} $(A')(CD_3—CD_2H)$].

Расчеты еще раз подтверждают, что при характеристике силового поля сложных молекул нельзя пренебрегать многими взаимодействиями координат, описывающих равновесную конфигурацию молекулы. Вместе с тем подтверждены разумность и в основном правильность сделанных Б. И. Степановым при расчете углеводородов на базе еще недостаточного экспериментального материала начальных предположений относительно величины ряда взаимодействий.

Без особых трудностей и, как нам кажется, убедительно удалось на основе проведенных расчетов интерпретировать как фундаментальные частоты **, так и составные частоты и обертоны, наблюденные в комбинационных и инфракрасных колебательных спектрах молекул изотопического ряда этана.

При отнесении частот C_2H_6, C_2H_5D, C_2HD_5 и C_2D_6 к нормальным колебаниям в качестве вспомогательных факторов применялись:

1) экспериментальные данные по степени деполяризации и интенсивностям наблюденных линий;

2) значения вычисленных чувствительностей частот и их долей, обусловленных различными параметрами;

3) формы нормальных колебаний;

4) результаты исследования изотопического смещения частот колебаний;

5) результаты применения правила сумм для квадратов частот и правила произведений для частот.

Спектры остальных дейтероэтанов интерпретированы с учетом первого, четвертого и пятого факторов.

Первый фактор давал возможность сделать почти безошибочное отнесение как особенно интенсивных линий, так и линий с достаточно измеренной степенью деполяризации.

Второй и третий факторы значительно облегчали осуществление интерпретации в том смысле, что давали некоторую количественную оценку связи частоты i-го нормального колебания с изменением тех или иных связей и углов, а именно, вычисленные частоты 1296 (A'), 1387 (A'), 1448 (A'), 1470 (A''), 1317 (A''), 1476 (A') $см^{-1}$ монодейтероэтана соответствуют четырем различным частотам 1375 (A_{1g}), 1379 (A_{2u}), 1480 (E_u) и 1460 (E_g) $см^{-1}$ молекулы этана. Все эти частоты относятся к нормальным колебаниям, связанным в основном с координатами, представляющими изменения валентных углов. Замещение в этане одного из атомов водорода дейтерием будет для колебаний определенного типа симметрии в различной степени сказываться на изменениях углов, что зависит как от расположения углов относительно плоскости симметрии, в которой лежит атом дейтерия, так и от того, какой части молекулы — CH_3 или CH_2D — принадлежит угол. В связи с этим разным частотам соответствует разная величина смещения при переходе от этана к монодейтероэтану.

Действительно, значения частот ν_6, $\nu_8(A')$, $\nu_8(A'')$ и $\nu_{11}(A')C_2H_5D$ почти равны значениям соответствующих частот ν_6, ν_8 и $\nu_{11}C_2H_6$. В част-

* При вычислении $\bar{h}$ в качестве экспериментальных величин частот взяты средние значения наблюденных комбинационных и инфракрасных линий.

** Авторы [12—14] не считали осуществленную ими интерпретацию фундаментальных частот окончательной, что и доказано в настоящей работе.

ости, частота $\nu_6(C_2H_5D)$ связана с нормальным колебанием, при котором роисходят почти исключительно изменения угловых координат группы H_3. Форма колебания для представителей эквивалентных координат меет вид: 0,20 (Q); —0,04 (q_1); —0,04 (q_3); 0(q_4); 0(q'_6); 1 (α_{12}); 1(α_{23}); (α_{45}); 0,01(α'_{56}); —1(β_1); —0,01 (β_4). Изменения углов группы CH_2D оставляют только 1% от изменений углов группы CH_3. Влияние атома ейтерия на смещение частоты ν_6 при изотопическом переходе незначиельно. Величина этой частоты очень мало изменяется в монодейтероэтане о сравнению с этаном. То же самое нужно сказать и о частотах $\nu_3(A')$ $\nu_8(A'')$.

Значение частоты $\nu_{11}(A')$ (CH_3—CH_2D) также мало отличается от соотэтствующего значения частоты ν_{11} этана. Эта частота связана в основном изменением угла α_{45}. Хотя этот угол относится к группе CH_2D, содержаіей атом дейтерия, влияние атома дейтерия на это колебание также олжно быть малым, так как колебание является симметричным, а угол $_{45}$ делится пополам плоскостью симметрии.

Иная картина наблюдается для частот $\nu_2(A')$ и $\nu_{11}(A'')$ монодейтероана. Частота $\nu_2(A')$ связана с колебанием, соответствующим изменениям глов группы CH_2D. Форма колебания для представителей эквивалентых координат имеет вид: 0,16 (Q); 0,01 (q_1); —0,01 (q_3); 0 (q_4); —0,04 q'_6);—0,20 (α_{12}); 0,09 (α_{23}); —0,16 (α_{45}); 1(α'_{56}); —0,10(β_1); —0,78 $_4$). Наличие атома дейтерия может оказать ощутимое влияние на эличину частоты этого колебания при переходе от этана к монодейтероану, что согласуется с расчетами. То же самое относится и к частоте $_{11}(A'')(C_2H_5D)$.

Четвертый фактор давал возможность приближенно определить, какая з частот того или иного дейтерированного этана ω_0 соответствует рассмаиваемой частоте ω' легкого этана, т. е. переходит в нее при замене атоов дейтерия атомами водорода.

Действительно, частота ω является, при прочих неизменных условиях, ункцией $\varepsilon = m_H/m$. При замещении дейтерия водородом значение ε меяется от $\varepsilon_D = m_H/m_D$ до единицы. Разлагая частоту по степеням $1-\varepsilon_D$ и ограничиваясь первым членом разложения, получаем

$$\omega' = \omega_0 + \frac{\partial \omega_0}{\partial \varepsilon_D}(1-\varepsilon_D) \qquad (5)$$

Производная $\partial\omega_0/\partial\varepsilon_D$ является коэффициентом изотопического смещеия. Она может быть вычислена по формуле шпуров, которая в данном лучае дает (идея Л. С. Маянца)

$$\frac{\partial \omega_0}{\partial \varepsilon_D} = \frac{1}{2\omega_0}\,\frac{\mathrm{Sp}\,\frac{\partial W}{\partial \varepsilon_D}\,c\widetilde{A}}{\mathrm{Sp}\,(c\widetilde{A})}, \qquad (6)$$

де W — матрица полных коэффициентов взаимодействия, $\widetilde{A}$ — матрица, ранспонированная по отношению к матрице A, союзной соответствующей атрице $W - \omega_0^2 E$, c — произвольная постоянная, не равная нулю.

Пятый фактор давал еще один независимый способ контроля правильости отнесения частот для изотопических молекул, хотя надо сделать говорку, что правило сумм и правило произведений должны применяться ля наблюденных частот с известной осторожностью. Особенно это надо читывать при использовании данных, взятых из различных спектров и ля различных агрегатных состояний вещества, как это имеет место в натоящей работе. В табл. 4 сравниваются результаты применения правила роизведений для наблюденных частот с теоретическими.

Проведенные расчеты хорошо согласуются с фактом существования оворотной изомерии для молекул CH_2D—CH_2D и CHD_2—CHD_2. Каждая из казанных молекул имеет поворотные изомеры симметрии C_{2h} и C_2. Нет осоых возражений против предположения о существовании при нормальной

Таблица 4

Применение правила произведений к этану и некоторым дейтероэтанам

Состояние, переходы	Теоретич.	Наблюд.	|Δ|	Переходы	Теоретич.	Наблюд.	|Δ|
$C_2H_6 — C_2D_6$				$C_2H_6—C_2H_4D_2$ (C_{2h})			
A_{1g}	0,50	0,52	0,02	A_{1g}, E_g } → A_g	0,55	0,56	0,01
A_{2u}	0,55	0,56	0,01	$E_g \to B_g$	0,86	0,85	0,01
E_g	0,43	0,45	0,02	$A_{1g}\,(E_g)^2 \to A_g,\ B_g$	0,47	0,48	0,01
E_u	0,39	0,41	0,02	A_{2u}, E_u } → B_u	0,53	0,55	0,02
				$A_{1u}E_u \to A_u$	0,84	0,82	0,02
				$A_{1u},\ A_{2u}\,(E_u)_2 \to A_u,\ B_u$	0,45	0,45	0,00
$C_2H_6—C_2H_5D$				$C_2H_6—C_2H_2D_4$ (C_{2h})			
$E_{1g},\ A_{2u}$, $A_g,\ E_u$ } → A'	0,54	0,57	0,03	$A_{1g},\ E_g \to A_g$	0,40	0,42	0,02
$A_{1u},\ E_u,\ E_g \to A''$	0,84	0,82	0,02	$E_g \to B_g$	0,52	0,54	0,02
$A_{1g},\ A_{2u},\ A_{1u}$, $(E_u)^2,\ (E_g)^2$ } → $A',\ A''$	0,46	0,47	0,01	$A_{1g},\ (E_g)^2 \to A_g,\ B_g$	0,21	0,23	0,02
				$A_{2u},\ E_u \to B_u$	0,40	0,43	0,03
				$A_{1u},\ E_u \to A_u$	0,48	0,48	0,00
				$A_{1u},\ A_{2u},\ (E_u)^2 \to A_u,\ P_u$	0,19	0,21	0,02

температуре обоих изомеров. Разность большинства частот соответствующих колебаний изомеров C_{2h} и C_2 мала. Значительно лишь различаются частоты, соответствующие колебаниям ν_9 и ν_{12}, связанным с изменениями углов β. О факте существования этих поворотных изомеров уже можно судить по числу частот в экспериментальных спектрах: авторами [12—14] в комбинационных спектрах $C_2H_4D_2$ и $C_2H_2D_4$ соответственно наблюдены 16 и 32 линии (из них интенсивных и имеющих среднюю интенсивность — соответственно 12 и 16 линий), в инфракрасных спектрах — 38 и 39 полос (из них только большой интенсивности по 13 полос). Следует учесть также существование альтернативного запрета для молекулы симметрии C_{2h}.

Не исключена возможность отнесения ряда линий, наблюденных авторами [12—14] в экспериментальных спектрах указанных молекул [например, комбинационные линии 2878, 2228, 978 $см^{-1}$($C_2H_4D_2$) и 2117, 891 $см^{-}$ ($C_2H_2D_4$), а также инфракрасные полосы 2886, 1323, 978, 750 $см^{-1}$ ($C_2H_4D_2$ и 2187, 2126, 1107, 898 $см^{-1}$ ($C_2H_2D_4$)] к соответствующим колебаниям молекул $CH_3—CD_2H$ (C_s) и $CH_2D—CD_3$(C_s). Изучение комбинационных спектров $C_2H_4D_2$ и $C_2H_2D_4$ при низких температурах значительно уточнило бы этот вопрос.

В табл. 1 также приведены вычисленные спектры других не исследованных экспериментально дейтероэтанов: $CH_3—CD_2H$(C_s) $CH_3—CD_3$, CH_2D—CHD_2(C_s), $CH_2D—CHD_2$(C_1), CH_2D — CD_3(C_s).

ВЫВОДЫ

1. На основе новых экспериментальных данных вычислена систем силовых коэффициентов, характеризующих потенциальную функцию этана
2. Еще раз подтверждена правильность предположений Б. И. Степанов относительно величины ряда взаимодействий в молекуле этана.
3. Рассчитаны частоты, формы нормальных колебаний и чувствитель ности частот C_2H_6, C_2H_5D, C_2HD_5 и C_2D_6. Рассчитаны (с учетом поворо

ной изомерии) колебательные спектры $C_2H_4D_2$, $C_2H_2D_4$ и остальных дейтероэтанов. Получено хорошее согласие расчетов с экспериментом.

4. Осуществлена и теоретически обоснована интерпретация фундаментальных частот, интепретированы составные частоты и обертоны.

В заключение автор выражает глубокую признательность проф. Л. С. Маянцу за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Саратовский педагогический институт

Поступила 4. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 1, ГТТИ, 1949.
2. Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 15, 865, 1941.
3. Bфrge Bak, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Matт.—fys. Medd. 24, No. 1, 27, 1946.
4. G. E. Hansen a. D. M. Dennison, Journ. Chem. Phys. 20, 313, 1952.
5. П. Г. Маслов и С. А. Антипина, Журн. физ. химии, 25, 594, 1951.
6. С. А. Антипина и П. Г. Маслов, ЖЭТФ, 22, 705, 1952.
7. F. Stitt, Journ. Chem. Phys., 7, 297, 1939.
8. L. R. Posey a. E. F. Barker, Journ. Chem. Phys., 17, 182—1949.
9. Lincoln G. Smith, Journ. Chem. Phys., 17, 1949.
10. M. de Hemptinne, R. van Riet, Ann. Soc. Sci. Bruxelles, Ser. 1, 63, 104, 1949.
11. R. van Riet, M., de Hemptinne, Ann. Soc. sci. Bruxelles, Ser. I., 64, 177, 1950.
12. R. van Riet, M. de Hepmptinne, Bull. classe sci., Acad. Roy. Belg., 39, 273, 1953.
13. R. van Riet, C. Courtoy, M. de Hemptinne, Ann. Soc. sci. Bruxelles, Ser. I, 67, 105, 1953.
14. R. van Riet, C. Courtoy, M. de Hemptinne, Ann. Soc. sci. Bruxelles, Ser. 1, 67, 296, 1953.
15. Л. С. Маянц, Тр. ФИАН СССР, 5, 63, 1950.

CALCULATION AND INTERPRETATION OF THE VIBRATIONAL SPECTRA OF ETHANE AND ITS DEUTERO DERIVATIVES

I. F. Kovalev (Saratov)

Summary

The author has calculated the force coefficients of ethane, employing the latest experimental data on the Raman and infrared spectra of C_2H_6, C_2H_5D, C_2HD_5 and C_2D_6 in conjunction with preliminary first approximation computations of the derivatives of the frequencies of these molecules with respect to the parameters of the force field. The anharmonicity was accounted for by means of the formula

$$\omega' = \omega(1 + \eta_i, \omega),$$

where $\eta_1 = \eta_B$ or η_D are the anharmonic coefficients for the valency and deformational vibrations, respectively. The results confirmed once again the validity of Stepanov's assumptions as to the magnitude of a number of interactions in the ethane molecule.

Using the force coefficients obtained the calculation has been made (with account of rotational isomerism) of the vibrational spectra of ethane and of all the deuteroethanes. The results are in good agreement with experiment, the mean absolute error being < 9 cm^{-1}.

The fundamental frequencies have been interpreted and theoretically grounded. Interpretations have also been made of the component frequencies and the overtones.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГОЛЬНЫХ ПЛЕНОК В ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

А. А. Петрова, В. И. Почтарев и Е. В. Цветкова

За последние годы электронная микроскопия получила широкое распространение в важнейших областях науки и техники. Однако развитие электронно-микроскопических исследований затрудняется весьма сложными и трудными методами приготовления исследуемых объектов [1,2].

Для того чтобы электроны, обладающие скоростью 50—100 kV, пройдя через объект, испытывали бы минимальные изменения скорости, максимальная толщина достаточно плотных объектов не должна превышать 0,01—0,03 μ, а органических — 0,1 μ. В связи с этим в электронном микроскопе могут быть исследованы лишь такие объекты, которые можно приготовить в виде отдельных мелких частиц или тонких пленок.

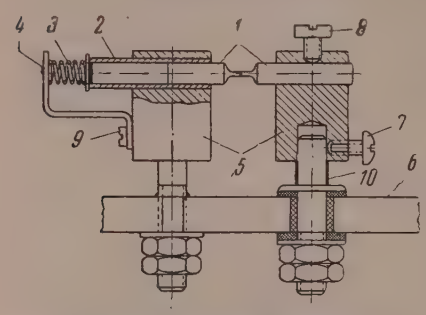


Рис. 1. Форма угольных электродов и их монтаж на плите ВУП

Прямые методы электронно-микроскопического исследования применяются в основном для определения формы и размеров тонкодисперсных частиц [3—7] и их пористой структуры [8—9]. Независимо от способа приготовления при прямом методе объект помещается на пленке-подложке (коллодий, полистирол, кварц и т. д.), роль которой аналогична предметному стеклу в световой микроскопии. Толщина пленок, как правило, лежит в пределах 100—200 Å.

Исследование катализаторов, металлов, сплавов обычно производится косвенным методом [10—12], путем изготовления и рассматривания на просвет тонкой пленки-реплики (200—500 Å), представляющей собой отпечаток поверхности шлифа, воспроизводящий детали ее рельефа. Таким образом, для проведения электронно-микроскопических исследований необходимо приготавливать тонкие пленки (объектные подложки или реплики), которые должны характеризоваться бесструктурностью, минимальной толщиной, контрастностью, прочностью и электростатической стабильностью при облучении их электронным пучком.

Одним из новых способов приготовления высококачественных пленок является испарение угля в вакууме при пропускании переменного тока (20—50 А) через соприкасающиеся заточенные угольные стержни [13]. Напыление угля под прямым углом производилось нами на бесструктурную коллодиевую подложку (предварительно нанесенную на полированное предметное стекло) в вакуумной установке для электронно-микроскопического исследования (ВУП). Для образования подложки на полированное стекло наносилось несколько капель 1,5%-ного раствора коллодия в амилацетате, который растекался ровным слоем по предметному стеклу. После испарения растворителя на сухой коллодий напылялся в вакууме уголь. Полученная двойная пленка на стекле (уголь с подслоем коллодия) насекалась лезвием на квадратики со стороной 3—4 *мм*. Затем

предметное стекло опускалось в чашку Петри, наполненную амилацетатом. Коллодиевый подслой при этом растворялся, а угольная пленка всплывала на поверхность амилацетата. Отдельные квадратики угольной пленки вылавливались на сеточки из фосфористой бронзы (сетка № 325, ГОСТ 708—49 МЭП). Форма угольных электродов и их монтаж на плите ВУПа представлены на рис. 1. Спектральные угли *1* диаметром 6 *мм* с заточенными концами цилиндрической формы (0,7—0,9 *мм*) укреплялись в двух массивных медных клеммах *5*, ввинченных в плиту ВУП *6*. Для поддержания постоянного контакта между заточенными концами угольных стержней в процессе распыления угля один из электродов неподвижно закреплялся в медной клемме при помощи винта *8*, а другой электрод мог передвигаться под действием пружины *3*, прикрепленной на медной пластинке *4*, при помощи винта *9*. Точное центрирование заточенных угольных стержней достигалось передвижением массивной клеммы с неподвижным электродом при помощи пружины *10* и винта *7*.

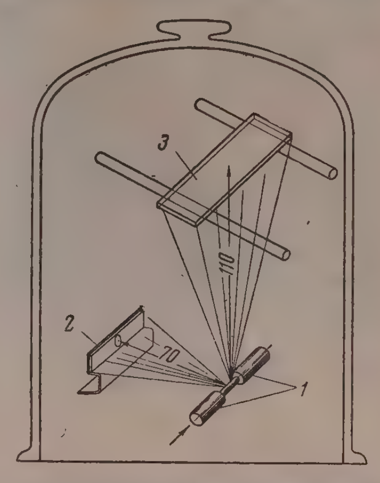


Рис. 2. Общая схема расположения угольных электродов, предметного стекла и индикатора

Общая схема расположения угольных электродов *1*, предметного стекла *3* с коллодиевым подслоем на внутренней поверхности и индикатора *2*, характеризующего толщину напыляемой угольной пленки, представлена на рис. 2. Индикатором служила небольшая пластинка молочного стекла, в центре которой помещалась капля вакуумного масла. Слой угля, осаждавшийся в процессе испарения на индикаторе, ясно различался на сухой чистой поверхности молочного стекла и не был заметен на масляной капле. При отработке режима распыления угля нами были выбраны оптимальные расстояния между угольными электродами и предметным стеклом (с коллодиевым слоем) с одной стороны и между угольными электродами и индикатором с другой стороны (таблица).

При расположении предметного стекла на расстоянии 11 *см* и индикатора на расстоянии 7 *см* от распыляемых угольных стержней, была получена

Режим получения угольной пленки-подложки

Диаметр заточенных концов угольных электродов, *мм*	Расстояние от угольных электродов, *см*		Режим пыления угля				Толщина угольной пленки, Å
	до предметного стекла	до индикатора	напряжение, V	сила тока, A	вакуум, *мм* рт. ст. ·10⁴	продолжит. пыления, мин.	
0,8	11	7	20 30 40	18 21 23	1,0 1,2 1,5	3,0 3,0 6,5	36
0,8	11	7	20 30 40	16 18 21	1,0 1,0 1,0	3,0 3,0 7,0	41
0,8	11	7	20 30 40	18 20 23	1,5 1,8 2,0	3,0 3,0 9,0	61



Рис. 5. Электронная микрофотография элементарного кремния (спиртовая взвесь порошка на угольной пленке)



Рис. 7. Электронная микрофотография карбонильного молибдена (спиртовая взвесь на угольной пленке)

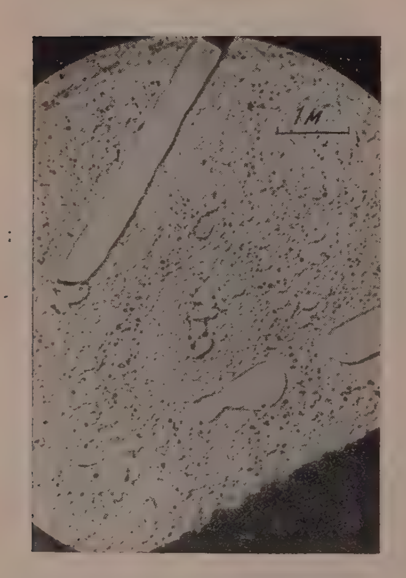


Рис. 13. Двухступенчатая угольная реплика типа коллодий — уголь исходного образца контактной массы Cu—Si



Рис. 14. Двухступенчатая угольная реплика типа коллодий — уголь отработанного образца контактной массы Cu—Si

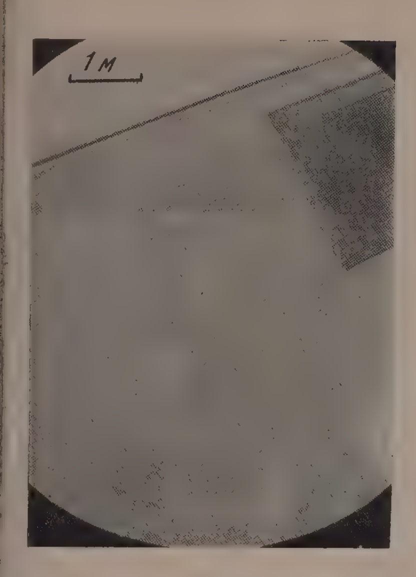


Рис. 3. Электронная микрофотография угольной пленки, полученной при распылении угля в вакууме

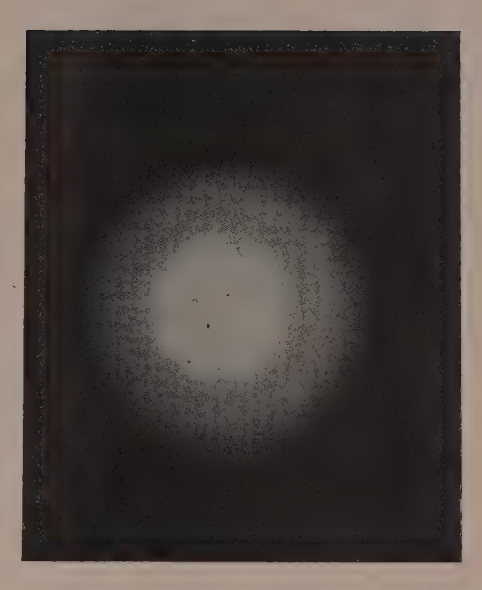


Рис. 4. Электронограмма угольной пленки



Рис. 6. Электронная микрофотография активированной окиси алюминия (спиртовая взвесь порошка на угольной пленке)

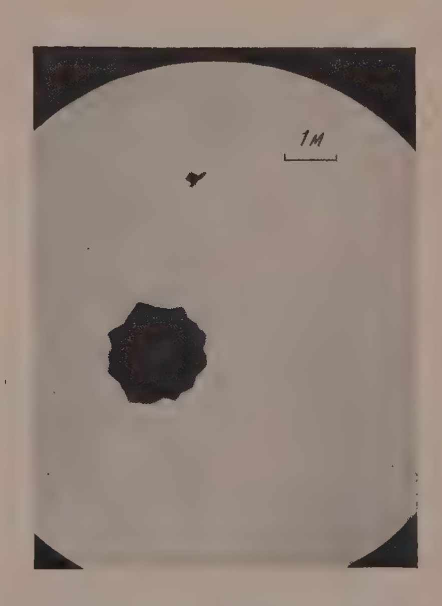


Рис. 8. Электронная микрофотография карбонильного вольфрама (спиртовая взвесь на угольной пленке)



Рис. 9. Электронная микрофотография карбонильного железа (спиртовая взвесь на угольной пленке)



Рис. 10. Электронная микрофотография аморфного бора (спиртовая взвесь на угольной пленке)

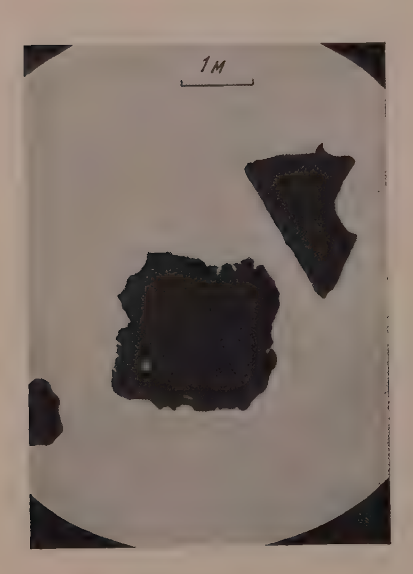


Рис. 11. Электронная микрофотография измельченной контактной массы Cu—Si (спиртовая взвесь исходного порошка на угольной пленке)



Рис. 12. Электронная микрофотография отработанной измельченной контактной массы Cu—Si (спиртовая взвесь на угольной пленке)

есструктурная угольная пленка толщиной меньше 100 Å (таблица, рис. 3 4).

Приближенный расчет толщины угольной пленки производился по ормуле [1]:

$$\delta = \frac{g \cdot 10^8}{4\pi l^2 d},$$

де δ — толщина угольной пленки, Å; g — количество испарившегося гля (разность в весе угольных электродов до и после испарения угля), раммы, l — расстояние от угольных электродов до предметного стекла подслоем коллодия, сантиметры, d — плотность угля, *г/см*³.

Наряду с изготовлением угольной пленки-подложки нами был отработан также метод получения угольных реплик.

Двухступенчатые реплики применяются, как известно, в тех случаях, когда исследуемый объект не допускает отделения одноступенчатой реплики без ее повреждения или искажения (исследование пористых объектов поверхностей с грубым рельефом) [1,2]. Кроме того, двухступенчатые реплики более точно и с большим контрастом воспроизводят глубокий рельеф поверхности, так как исследуемый в микроскопе отпечаток может быть изготовлен меньшей толщины.

Сущность предлагаемой методики изготовления двухступенчатой реплики типа коллодий — уголь заключается в следующем. Исследуемая поверхность заливалась вначале 1,5%-ным, а затем 10%-ным раствором коллодия в амилацетате. Сухая толстая пленка коллодия снималась пинцетом после надреза лезвием кромки шлифа, после чего на контактную сторону коллодия напылялся в вакууме уголь. Получаемая угольная реплика (100—200 Å) примерно в три раза толще угольной пленки-подложки (40—70 Å), применяемой при прямых методах исследования. Толщина угольной реплики контролировалась по индикатору (рис. 2). Для отделения угольной реплики двойная пленка коллодий — уголь разрезалась на квадратики со стороной 3—4 *мм*, которые помещались в амилацетат. При этом коллодий растворялся, а угольная реплика вылавливалась на объектные сеточки.

На рис. 5—14 представлены электронные микрофотографии. иллюстрирующие использование угольной пленки в качестве объектной подложки (рис. 5—12) и пример косвенного исследования структуры поверхности с грубым рельефом методом двухступенчатой реплики типа коллодий — уголь (рис. 13, 14)

ВЫВОДЫ

1. Предложена конструкция приспособления для получения угольной пленки.

2. Разработан режим получения тонкой, прочной, бесструктурной угольной пленки вакуумным распылением угля.

3. Показана возможность изготовления угольных пленок-подложек и реплик на вакуумной установке для препарирования (ВУП), выпускаемой отечественной промышленностью.

4. Отработана методика нанесения тонких угольных пленок на объектные сетки.

5. Представлены электронные микрофотографии, иллюстрирующие использование угольной пленки для прямого и косвенного исследования различных объектов (определение формы и размеров тонкодисперсных частиц изучение структуры сплавов.

Поступила
20. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Под ред. акад. А. А. Лебедева, Электронная микроскопия, Гостехиздат, М., 1954.
2. А. И. Фример, Зав. лаб., 20, 686, 1954.
3. И. С. Брохин, Л. М. Бурсук, Зав. лаб., 16, 1331, 1950.
4. А. И. Крохина, К. А. Мичурина, Г. В. Спивак, И. А. Шлыгина, Е. И. Кулагина, Е. Л. Малкина, Ц. В. Воскобойник, Зав. лаб., 18, 1013, 1953.
5. R. A. Johnson, Analyt. Chem., 25, 1013, 1953.
6. R. Bernard, F. Davoine, Optik 10, 150, 1953
7. З. Я. Берестнева и В. А. Каргин, Усп. химии, 24, 249, 1954.
8. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 7, 72, Изд. АН СССР, М., 1949.
9. В. М. Лукьянович и Л. В. Радушкевич, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел., 39, Изд. АН СССР, М., 1953.
10. А. И. Гардин, Зав. лаб. 20, № 6, 697, 1954.
11. Д. С. Шрайбер, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 355, 1951.
12. J. Yasumura, Nature, 173, 80, 1954.
13. D. E. Bradley, Brit. Journ. Appl. Phys., 5, 65, 1954.

THE PREPARATION AND USE OF CARBON FILMS IN ELECTRON MICROSCOPY

A. A. Petrova, V. I. Pochtarev **and** ***E. V. Tsvetkova*** *(Moscow)*

Summary

In order to obtain thin, stable and structureless carbon films for electron microscopy an adaptation has been constructed for the vacuum sputtering of carbon on the ВУП-1 unit and conditions have been elaborated for the vaporization of carbon in vacuum. The expediency of employing carbo n films for direct and indirect electron microscopic investigations has been demonstrated.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

IV. КРИТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. Е. Луцкий

Различие в значениях критической температуры ($T_{кр}$) в конечном чете определяется разницей в свойствах составляющих тела молекул. Іеханизм влияния каждого из свойств молекул (дипольного момента — μ, ассы — m, размера — $v_м$, формы — ф, поляризуемости — α и др.) на то или ное свойство макротела весьма сложен, поскольку они влияют через число астиц в единице объема (N_i), потенциальную энергию взаимодействия пары астиц (u_0, ε), свободный для движения объем ($v_{св}$), число ближайших оседей данной микрочастицы (c) и др. Естественно предположить наличие пределенного суммарного эффекта каждого из свойств микрочастиц, казывающегося на данном макрофизическом свойстве, и отсюда возмож-ость установления общеприменимых непосредственных связей между их начениями. Как было показано ранее [1], такого рода зависимости дей-твительно имеются в случае поверхностного натяжения (γ), вязкости (η), емператур кипения ($T_{кип}$). Есть основание предполагать существование х и для других макрофизических свойств. Применим ранее пред-оженный метод [1] установления указанных суммарных зависимостей : $T_{кр}$.

$T_{кр}$ нормальных жидкостей. Теории свободного объема (ячеек : дырок) привели к зависимостям [2], так или иначе связывающим $T_{кр}$ с и u_0 (ε, ψ) или энергией решетки ΔE^0 при $T = 0°$ K:

$$T_{кр} = \frac{c\,(u_0)}{9k};\ \ T_{кр} = \frac{\Delta E^0}{2R}\ \text{ или }\ T_{кр} = \frac{\varepsilon}{2k}\lg\frac{c}{c-2};\ \ T_{кр} = \frac{c\psi_{кр}}{k}\,\frac{y}{(y^{1/2}+1)^2} \qquad (1)$$

: k — постоянная Больцмана, y — число ячеек, занятых данной молекулой). { зависимости $T_{кр}$ от тех же величин приводят и другие попытки тео-›етического расчета критической температуры, например при помощи ›торого и третьего вириальных коэффициентов [3] или потенциалов Ленар-(а-Джонеса [4] или Штокмайера [5]. С этой точки зрения масса молекул ıогла бы оказать влияние на значение $T_{кр}$ через нулевую энергию. Так, ʼменьшением нулевой энергии с увеличением массы молекул объясняют ıропорциональность $T_{кр}$ корню квадратному из массы [6] (в ряду изо-опных молекул H_2, HD, D_2, T_2). Однако в случае других изотопных со-›динений эта зависимость $T_{кр}$ от $\sqrt{m}$ не подтверждается. $T_{кр}$ дейтеро-›оединений, как правило, наоборот, ниже (на 0,1—0,3%), чем $T_{кр}$ соот-›етствующих водородных соединений [7]. Некоторые дейтеро- и водород-ıые соединения (например, NH_3 и ND_3), несмотря на большое различие в ıассе молекул (в данном случае на 18%), обладают почти одинаковыми ›начениями $T_{кр}$. Различие в значениях $T_{кр}$ рассматриваемых соединений ıожет быть удовлетворительно объяснено не разницей в массе, а хотя и ıезначительной, но все же имеющейся у них разницей в α и μ молекул. Эффект же собственно нулевой энергии, по-видимому, или незначителен, ıли компенсируется каким-то другим влиянием массы молекул. В резуль-

тате в первом приближении можно принять, что на $T_{кр}$, как и на ($T_{кип}$ [1]), масса молекул суммарно не оказывает влияния и

$$(T_{кр})_{ф,\ \mu,\ \alpha,\ v_{М}} = \text{const}. \quad (2)$$

Судя по немногим имеющимся данным, члены ряда соединений, молекулы которых различаются лишь массой и размером, обладают почти одинаковыми значениями $T_{кр}$ (например, $T_{кр}$ C_2H_5Br равна 504,0°; н-C_3H_7Cl —503,7°). Очевидно, в первом приближении $T_{кр}$, как это наблюдалось и для $T_{кип}$, не зависит и от размера молекул, т. е.

$$(T_{кр})_{ф,\ \mu,\ \alpha} = \text{const}. \quad (3)$$

Не рассматривая вопрос о степени и области применимости зависимостей (1), следует отметить, что они могли бы быть согласованы с (3) лишь

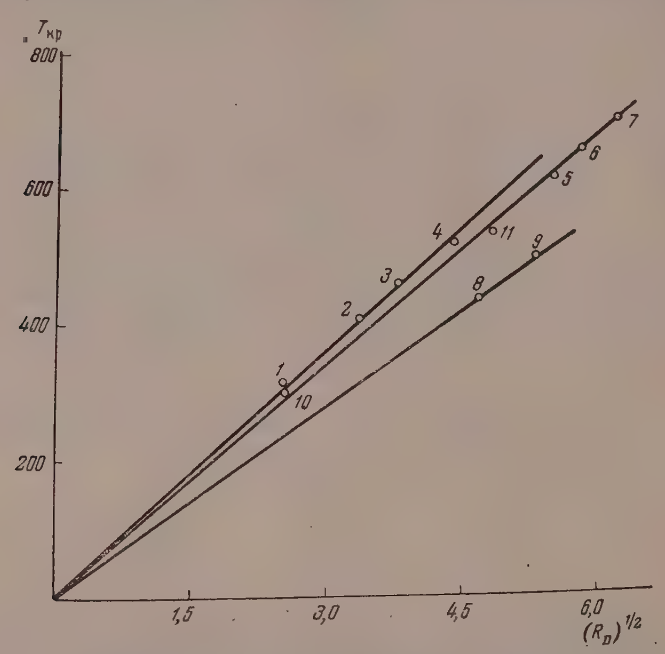


Рис. 1. Зависимость $T_{кр}$ изологов об $(R_D)^{1/2}$. *1* — CH_3F; *2* — CH_3Cl; *3* — CH_3Br; *4* — CH_3J; *5* — C_6H_5Cl; *6* — C_6H_5Br; *7* — C_6H_5J; *8* — $C_2H_5O_2H_5C$; *9* — $C_2H_5SC_2H_5$; *10* — CO_2; *11* — CS_2

при условии, что c и r (расстояние между микрочастицами) при $T_{кр}$ зависят лишь от формы, поляризуемости и дипольного момента молекул и не связаны с их массой и размером или что суммарное влияние последних столь незначительно сравнительно с первыми, что ими в первом приближении можно пренебречь.

Учитывая (3), характер зависимости $T_{кр}$ от α (или, что равносильно, от R_D — молярной рефракции) можно установить по изменению ее значения в рядах соединений, отличающихся не только α, но и m и $v_М$ молекул (рядах изологов, гомологов и др.). Как следует из рис. 1 и 2,

$$(T_{кр})_{ф,\ \mu} = \text{const}\,[\alpha]^x = \text{const}\,(R_D)^x, \quad (4)$$

где x для большинства тел близко к 0,5. Как и в случае γ и $T_{кип}$, эффект поляризуемости зависит от формы молекул [1]. Так, в рядах

...олярных изологов с тетраэдрической формой молекул (рис. 3) или в ...ду галогенов $x = 0{,}66$, а у одноатомных жидкостей $x = 0{,}75$ (рис. 4); ...фект α (значение x) при удлинении углеводородной цепи в гомологи...ких рядах зависит и от полярности функциональной группы. Так, ...омологических рядах высоко полярных или ассоциированных тел $T_{кр}$, ...к и $T_{кип}$, растет с удлинением углеводородной цепи пропорционально ... . Очевидно, рост симметрии молекул увеличивает эффект дисперсионных ...і, а предпочтительная ориентация молекул уменьшает влияние роста ...их сил при удлинении углеводородной цепи.

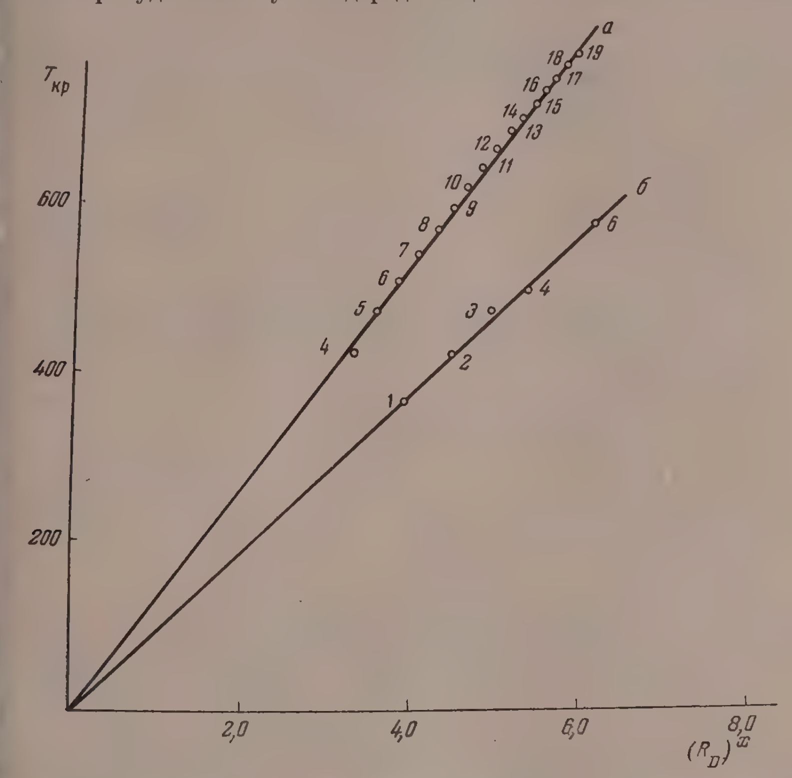


Рис. 2. Изменение $T_{кр}$ в гомологических рядах с $(R_D)^x$; *а*—ряд н-C_nH_{2n+2} при $x=0{,}4$; *б* — ряд — н-$C_nH_{2n+1}CH = CH_2$ при $x = 0{,}5$; цифры—значения n

Для связи $T_{кр}$ и R_D предложена [8] зависимость, отличная от (4):

$$T_{кр} = K_2 + K_1 R_D \ (K_1 \text{ и } K_2 \text{ — постоянные}).$$

Однако, так как при R_D, равном нулю, и $T_{кр}$ должно быть равно ...улю, эта зависимость не может отражать действительную связь между ...ссматриваемыми величинами.

R_D может быть представлено как $A + nB$ или $A_1 + B_1M$, где n — чи...ло CH_2 групп в углеводородной цепи, M — вес углеводородной части ...олекулы, приближенно равный $14n$, A, B и A_1, B_1 — постоянные. Тогда ...) может быть переписано в следующем виде

$$(T_{кр})_{ф,\mu} = \mathrm{const}\,(A + nB)^x = \mathrm{const}\,(A_1 + B_1M)^x$$

...ли

$$(T_{кр})^{1/x}_{ф,\,\mu} = \mathrm{const}\,(A + nB) = \mathrm{const}\,(A_1 + B_1M). \qquad (5)$$

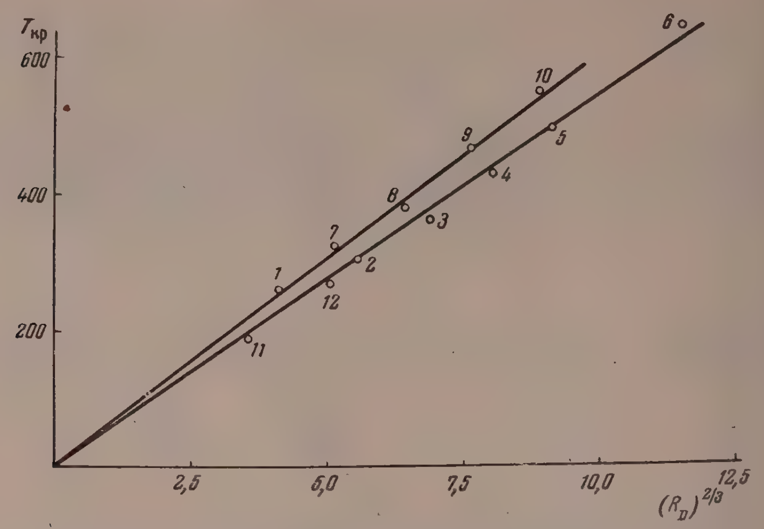


Рис. 3. $T_{кр}$ изологов с тетраэдрической формой молекул. *1* — SiF_4; *2* — SiF_3Cl; *3* — SiF_2Cl_2; *4* — $SiFCl_3$; *5* — $SiCl_4$; *6* — $SiBr_4$; *7* — CF_3Cl; *8* — CF_2Cl_2; *9* — $CFCl_3$; *10* — CCl_4; *11* — CH_4; *12* — SiH_4.

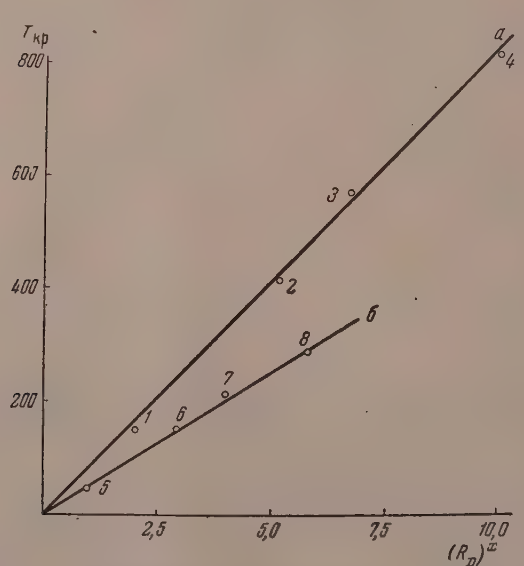


Рис. 4. Зависимость $T_{кр}$ изологов — элементов от $(R_D)^x$; *а* — $x = {}^2/_3$; *б* — $x = {}^3/_4$; *1* — F_2; *2* — Cl_2; *3* — Br_2; *4* — J_2; *5* — Ne; *6* — Ar; *7* — Kr; *8* — Xe

При $n \gg 1$, когда можно пренебречь A и A_1:

$$(T_{\text{кр}})^{1/x}_{\text{ф},\ \mu} \approx \text{const}\,[n] \approx \text{const}\,[M].$$

частности, для гомологического ряда нормальных углеводородов, для торого $T_{\text{кр}}$ пропорционально $\alpha^{2/5}$, зависимости (5) по форме совпадают многими предложенными для этого ряда формулами для изменения $T_{\text{кр}}$ с n или M [9], например:

$$(T_{\text{кр}})^{7/2} = 10^2\,[7{,}62n - 16] \text{ или } T^3_{\text{кр}} \approx M.$$

ак видно, эмпирические зависимости $T_{\text{кр}}$ от M [10] вовсе не свидетельвуют о наличии действительной связи между $T_{\text{кр}}$ и массой молекул. и отражают лишь в иной форме связь $T_{\text{кр}}$ в гомологических рядах с мбатно изменяющейся с массой поляризуемостью молекул.

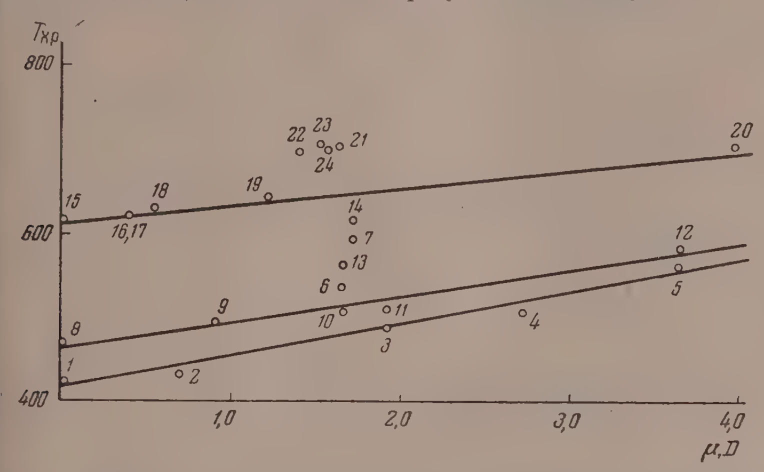


Рис. 5. $T_{\text{кр}}$ членов изопериодических рядов. *1* — н-C_4H_{10}; *2* — $(CH_3)_3N$; *3* — $HCOOCH_3$; *4* — CH_3COCH_3; *5* — $C_2H_5CN_2$; *6* — н-C_3H_7OH; *7* — CH_3COOH; *8* — н-C_5H_{12}; *9* — $(C_2H_5)_2NH$; *10* — CH_3COOCH_3; *11* — $HCOOC_2H_5$; *12* — н-C_3H_7CN; *13* — н-C_4H_9OH; *14* — C_2H_5COOH; *15* — п-$(CH_3)_2C_6H_4$; *16* — н-$(CH_3)_2C_6H_4$; *17* — $C_6H_5C_2H_5$; *18* — о-$(CH_3)_2C_6H_4$, *19* — $C_6H_5OCH_3$; *20* — C_6H_5CN; *21* — $C_6H_5NHCH_3$; *22* — о-$C_6H_4(OH)CH_3$; *23* — м-$C_6H_4(OH)CH_3$; *24* — н-$C_6H_4(OH)CH_3$

Из (4) следует, что для двух соседних членов того же гомологичего ряда:

$$\left[\frac{T_{\text{кр}(n+1)}}{T_{\text{кр}\,(n)}}\right]_{\text{ф},\ \mu} = \left[\frac{R_{D\ (n+1)}}{R_{D\ (n)}}\right]^x.$$

оскольку

$$\lim_{n\to\infty}\frac{R_{D(n+1)}}{R_{D\,(n)}} = 1 \text{ и } \lim_{n\to\infty}\frac{T_{\text{кр}\,(n+1)}}{T_{\text{кр}\,(n)}} = 1,$$

$T_{\text{кр}}$ между соседними членами ряда должно постепенно уменьшаться, о действительно имеет место.

На основе зависимостей (5) неоднократно предлагались различные цитивные схемы $T_{\text{кр}}$: аддитивность $T^3_{\text{кр}}$ или $T^{3/2}_{\text{кр}}$ и др. Так как ачение $T_{\text{кр}}$ является функцией и формы и дипольного момента молекул, олько-нибудь строгая и общеприменимая аддитивная схема $T_{\text{кр}}$ невозжна [11].

Применяя принцип соответственных состояний к полярным молекулам, пришли к выводу [3,5], что приведенная критическая температура $T^*_{кр} = kT_{кр}/\varepsilon$ почти не зависит от приведенной дипольной энергии $t^* = \mu^2/\varepsilon\sigma^3\sqrt{8}$. Однако пользование приведенными значениями может скрыть истинную связь между рассматриваемыми величинами. Действительную зависимость $T_{кр}$ от дипольного момента молекул можно было бы обнаружить по изменению $T_{кр}$ в рядах соединений, молекулы которых отличались бы лишь дипольным моментом. Так, в рядах изопериодических

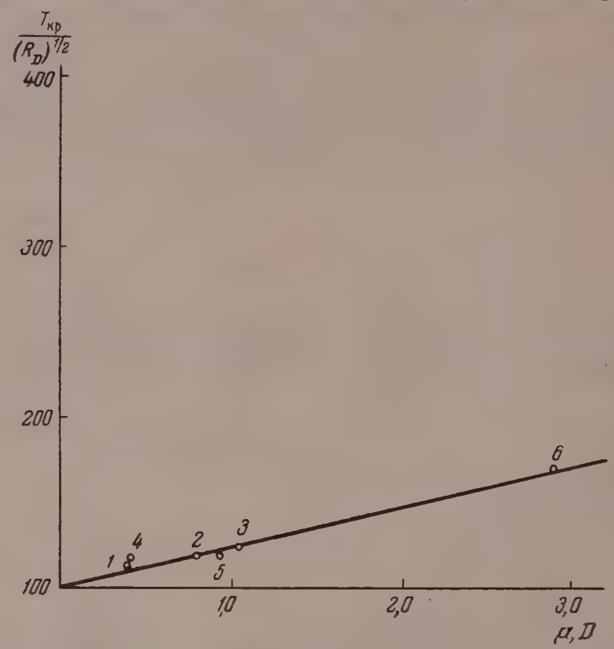


Рис. 6. Изменение $T/R_D^{1/2}$ в зависимости от μ. 1 — HJ; 2 — HBr; 3 — HCl; 4 — H_2Se; 5 — H_2S; 6 — HCN; 7 — HF; 8 — H_2O

соединений, члены которых отличаются главным образом значением μ, $T_{кр}$ растет с μ. Можно принять, что

$$(T_{кр})_{ф,\,\alpha} = A + B\mu^{x'}.$$

Значение показателя x' определяется из условия, что постоянная A должна быть равна значению $T_{кр}$ у члена ряда с $\mu = 0$. Как оказалось (рис. 5) $x = 1$ и

$$(T_{кр})_{ф,\,\alpha} = A + B\mu. \quad (6)$$

Резко не подчиняются зависимости (6) лишь члены ряда с OH или NH группой (у ароматических соединений).

Из (4) и (6) следует, что $T_{кр}$ соединений, отличающихся всеми, кроме формы, свойствами молекул, должно подчиняться зависимости:

$$(T_{кр})_{ф} = \alpha^x (A + B\mu) = R_D^x (A' + B'\mu). \quad (7)$$

Действительно, в рядах замещенных HX или C_6H_5X, молекулы которых при небольшом сравнительно различии в форме обладают заметным ра

ичием в прочих свойствах, $T_{кр}/R_D^{0,5}$ изменяется линейно с μ (рис. 6 и 7). ;ак и в случае ранее изученных макрофизических свойств, резко отклоняются от зависимости (7) лишь члены ряда, содержащие OH и NH_2.

Следует отметить, что формуле (7) подчиняются и большинство членов яда изоэлектронных соединений (рис. 8), хотя их молекулы несколько

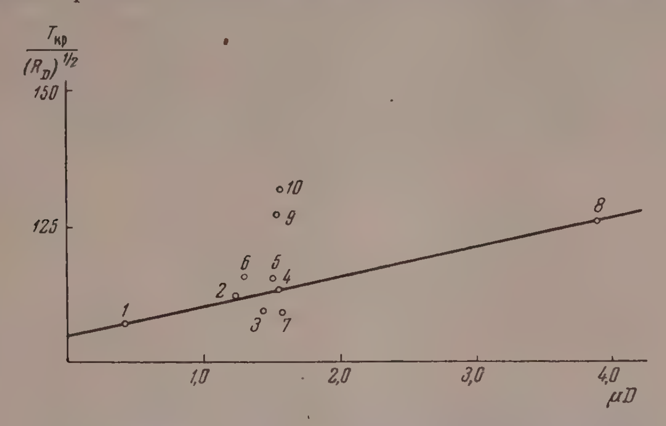


Рис. 7. Изменение $T_{кр}/(R_D)^{1/2}$ C_6H_5X; $X = 1$ — CH_3; 2 — OCH_3; 3 — F; 4 — Cl; 5 — Br; 6 — J; 7 — $N(CH_3)_2$; 8 — CN; 9 — NH_2; 10 — OH

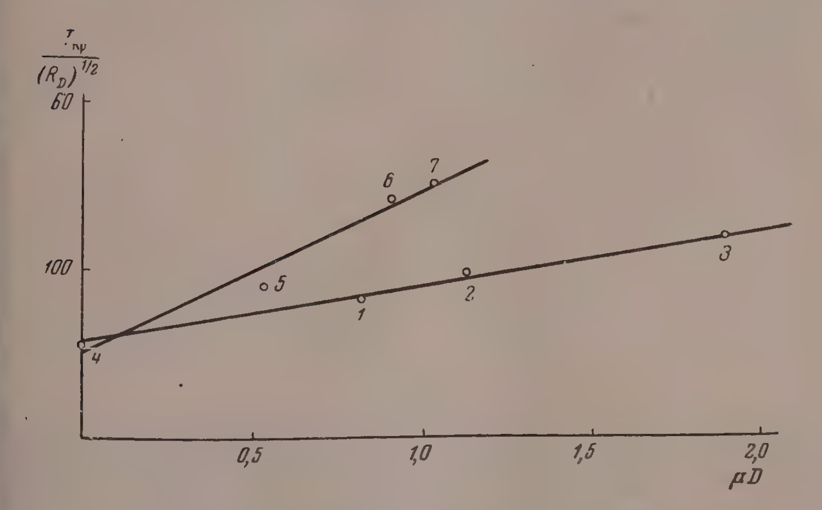


Рис. 8 Изменение $T_{кр}/(R_D)^{1/2}$ соединений: 1 — $(C_2H_5)_3N$; 2 — $O(C_2H_5)_2$; 3 — C_2H_5F; 4 — SiH_4; 5 — PH_3; 6 — H_2S; 7 — HCl

азличаются и формой. Очевидно, влияние формы в этом случае при ереходе от одного члена ряда к другому симбатно или, наоборот, антиатно с влиянием μ. Действительное влияние формы может быть обнаужено при сравнении значений $T_{кр}$ соединений, отличающихся только ли главным образом формой молекул. Судя по данным для такого рода эединений, форма молекул оказывает на $T_{кр}$ такое же (качественно и оличественно) влияние, как и в случае $T_{кип}$, а именно:

$$\left[\frac{T_{кр\,(и)}}{T_{кр\,(н)}}\right]_{\mu,\,\alpha} = 0{,}98; \quad \left[\frac{T_{кр\,(т)}}{T_{кр\,(н)}}\right]_{\mu,\,\alpha} = 0{,}92; \quad \left[\frac{T_{кр\,(ц)}}{T_{кр\,(н)}}\right]_{\mu,\,\alpha} = 1{,}075 \pm 0{,}05, \qquad (8)$$

где (и) — соединения с разветвленной углеводородной цепью; (н) — с нормальной цепью; (т) — с тетраэдрической формой и (ц) — с циклической формой молекул.

Установленные выше зависимости $T_{кр}$ от молекулярных постоянных подтверждаются и тем, что члены того же ряда метамерных соединений, обладающие почти теми же значениями всех свойств молекул, имеют и почти одинаковые значения $T_{кр}$. Лишь члены ряда с симметрично экранированной полярной группой обладают несколько меньшей (на 0,5—2%) критической температурой, чем прочие соединения.

Учитывая зависимости $T_{кип}$ от молекулярных постоянных [1], получим

$$\left[\frac{T_{кр}}{(T_{кип})_p}\right]_ф = R_D^{x-x_k}\left[\frac{A+B_\mu}{A'+B'_\mu}\right] \tag{9}$$

где x_k и y, A и A', B и B' — соответствующие постоянные: первые — для $T_{кр}$, вторые — для $T_{кип}$. Очевидно,

$$\frac{T_{кр}}{T_{кип}} = f(ф,\ \alpha,\ \mu) \tag{10}$$

и не может быть универсальной постоянной. Оно должно изменяться не только при переходе от одного типа соединений к другому, но и, как правило, в ряду соединений того же типа. Действительно, $T_{кр}/(T_{кип})_{p=1 атм}$ изменяется от 1,23 у He и 1,28 у н-$C_{19}H_{40}$ до 1,97 у HCHO и 2,8 у ртути [12].

Из (9) следует, что для соединений с теми же ф и μ (или $\mu = 0$)

$$\left[\frac{T_{кр}}{T_{кип}}\right]_{ф,\ \mu} = \text{const}\ R_D^{x-x_k}, \tag{11}$$

и лишь при условии, когда $x = x_k$

$$\left[\frac{T_{кр}}{T_{кип}}\right]_{ф,\ \mu} = \text{const}. \tag{12}$$

В ряду нормальных углеводородов изменение $T_{кр}/T_{кип}$ связано не с изменением формы молекул [13], а с тем, что $x \neq x_k$ и именно

$$\frac{T_{кр}}{(T_{кип})_{p=1\ атм}} = \text{const}\ R_D^{-0,1}. \tag{13}$$

В согласии с (13) $T_{кр}/(T_{кип})_{p=1\ атм}$ в этом ряду снижается с ростом R_D молекул. Так, $T_{кр}/T_{кип}$ при переходе от н-C_4H_{10} к н-$C_{19}H_{40}$ уменьшается в 1,22 раза [14], а $[R_{D(н\text{-}C_{19}H_{40})}/R_{D(н\text{-}C_4H_{10})}]^{0,1}$ увеличивается в 1,16 раза. Наоборот, в ряду элементов нулевой группы, где $x - x_k = 0{,}09$, $T_{кр}/(T_{кип})_{p=1\ атм}$ несколько растет при переходе от Ne к Xe. В ряду же галогенов $x = x_k$ и $T_{кр}/(T_{кип})_{p=1\ атм}$ почти постоянно (изменяется от 1,74 до 1,72 при переходе от F_2 к J_2).

Зависимость (13) для нормальных углеводородов может быть переписана в форме:

$$\frac{T_{кр}}{(T_{кип})_{p=1\ атм}} = \frac{\text{const}'}{(A+nB)^{0,1}}, \tag{13a}$$

и в таком виде она по характеру изменения с n совпадает с некоторыми эмпирическими зависимостями для $T_{кр}/T_{кип}$, предложенными для этих соединений. Так, зависимость $T_{кр}/T_{кип} = \text{const}\cdot v^{-0,18}$ [15], поскольку молярный объем v приближенно аддитивен и равен $A + nB$, сводится по виду к (13а).

Отсутствие постоянства $T_{кр}/(T_{кип})_{p=1\,атм}$ связывают с тем, что $T_{кип}$ ишь при приведенном давлении может явиться универсальной долей г $T_{кр}$ [5]. В этом случае соотношение (10) предполагает, что $P_{кр}$, как $T_{кр}$, должно быть функцией в первую очередь формы, поляризуе- ости и дипольного момента молекул.

$T_{кр}$ ассоциированных жидкостей. Выше отмечалось резкое ыпадение спиртов, фенолов карбоновых кислот и ароматических аминов ряду изопериодических (рис. 5 и 6) или в ряду замещенных (рис. 7) эединений. Аномальное поведение спиртов и кислот следует и из за- етно повышенного значения их $T_{кр}$ (на 20% и более) сравнительно таковым их метамерных эфиров, обладающих почти теми же свойствами олекул. Оно следует и из неподчинения такого рода соединений ависимости:

$$\frac{\Delta T'_{кр}}{\Delta T''_{кр}} = \frac{T_{кр}(C_nH_{2n+1}XH) - T_{кр}(C_nH_{2n+1}XC_nH_{2n+1})}{T_{кр}(C_nH_{2n+1}XH) - T_{кр}(C_nH_{2n}C_nH_{2n}XH)} \approx 1, \tag{14}$$

о которой эффекты замещения водорода, связанного с любым полива- ентным атомом (X), на алкил близки друг к другу. Так, $\Delta T'_{кр}/\Delta T''_{кр}$ в лучае $\frac{CH_3SH \rightarrow CH_3SCH_3}{CH_3SH \rightarrow C_2H_5SH}$ составляет $\sim 0{,}9$; $(C_2H_5)_2NH \rightarrow (C_2H_5)_3N$ и $C_2H_5)_2NH \rightarrow (н\text{-}C_3H_7)_2NH$ равно $\sim 1{,}5$; в случае же $CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3$ $CH_3OH \rightarrow C_2H_5OH$ или $н\text{-}C_3H_7COOH \rightarrow C_3H_7COOOCH_3$ и $н\text{-}C_3H_7COOH \rightarrow$ $\rightarrow н\text{-}C_4H_9COOH$ оно равно соответственно — 38 и 3,1.

Аномальное поведение рассматриваемых соединений может быть свя- но с наложением, как и в случае других макрофизических свойств, ффекта ассоциации, образования комплексов из нескольких молекул, йствующих и перемещающихся как единое целое. Влияние ассоциации при $T_{кр}$ сказывается, по-видимому, и в более широком интервале кри- ческой области, более заметной разнице между температурой исчезно- ния мениска и собственно $T_{кр}$ [16].

Эффект ассоциации может быть учтен при помощи показателя ассо- иации z. Поскольку в комплексе α молекул не подвергается, по-види- ому, существенному изменению, зависимость (7) может быть с известным иближением переписана для ассоциированных тел следующим образом:

$$(T_{кр})_{acc} = (zR_D)^x (A + B\mu'), \tag{15}$$

е z — число, а μ' — дипольный момент молекул в комплексе. Отсюда

$$z \approx \left[\frac{(T_{кр})_{acc}}{R_D^x(A+B\mu')}\right]^{1/x}. \tag{16}$$

сли принять, что μ' близко к значению μ молекул у метамерного эфира, огда z может быть приближенно вычислено и по формуле:

$$z \approx \left[\frac{(T_{кр})_{acc}}{T_{кр\ мета\ мера}}\right]^{1/x}. \tag{17}$$

ссчитанное по последней формуле значение z, например, для уксусной слоты оказывается равным 1,5. Расчет z при $T_{кр}$ по (16) для воды и тористоводородной кислоты при условии $x = 0{,}5$ $\mu' = \mu$ молекул, состав- ет соответственно ~ 5 и ~ 6.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что $T_{кр}$ нормальных жидкостей является функцией ишь формы, поляризуемости и дипольного момента молекул и что ммарный эффект последних двух свойств молекул может быть выражен

зависимостью

$$(T_{\text{кр}})_\phi = \alpha^x (A + B\mu),$$

где x для большинства тел равно 0,5.

2. Показано, что суммарный эффект дисперсионных сил на $T_{\text{кр}}$ зависит от формы и при удлинении углеводородной цепи в гомологических рядах и от полярности молекул.

3. На основании указанной зависимости объяснен характер изменения $T_{\text{кр}}$ в гомологических и изологических рядах, в рядах изоэлектронных и замещенных соединений и др.

4. Показано, что $T_{\text{кр}} / (T_{\text{кип}})_{p=1\text{ атм}}$ является функцией не только формы, но и поляризуемости и дипольного момента молекул.

5. Ассоциация молекул оказывает существенное влияние и на $T_{\text{кр}}$. Установлены особенности этого влияния.

Политехнический институт
им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
20.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Луцкий, Журн. физ. химии, 29, 983, 1162, 2955; 30, 396, 1956; Журн. общ. химии, 24, 440, 1954; 25, 1086, 1092, 1955; 26, 2295,2299, 1956.
2. J. Lennard-Jones, A. Devonshire, Proc. Roy. Soc., 163, 53, 1937; F. Cernuschi, H. Eyring, Journ. Chem. Phys., 7, 547, 1939; M. Kurata, Sin-iti Isida, Journ. Chem. Phys., 23, 1126, 1955.
3. J. Rowlinson, Journ. Chem. Phys., 19, 831, 827, 1951.
4. J. Drahen, Journ. Chem. Phys., 20, 1175, 1952.
5. J. Hirschfelder, Ch. Curtiss, R. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, N. Y. (London) 1954, стр. 248, 238, 319.
6. A. Friedman, D. White, H. Johnston, Journ. Chem. Phys., 19, 126, 1951. E. Hammel, Journ. Chem. Phys., 18, 228, 1950.
7. H. Kopper, Zs. Phys. Chem., A175, 469, 1935; K. Clusius, Zs. Elektroch., 44, 21, 1938.
8. S. Wan, Jourgn. Phys. Chem., 45, 903, 1941.
9. S. Mitra, J. Varshni, Journ. Phys Chem., 58, 381, 1954; L. Grunberg, A. Nisson, Nature, 161, 170, 1948.
10. Mei-Chio-Chen, Dji-Bin Hu, Journ. Chines. Chem. Soc., 10, 208, 1943. Chem. Abstr., 38, 3075, 1944; А. Е. Луцкий, Журн. физ. хими, 25, 1399, 1951; J. Varshni, S. Srivastava, Journ. Chem. Phys., 22, 349, 1954.
11. F. Klages, Ber., 76, 309, 1943.
12. М. П. Вукалович, И. И. Новиков, Уравнение состояния реальных газов, Госэнергоиздат 1948, стр. 134.
13. M. Kurata, Sin-iti Isida, Journ. Chem. Phys., 23, 1126, 1955.
14. J. Varshni, S. Mitra, Zs. phys. Chem., 203, 308, 1954.
15. K. Watson, Ind. Eng. Chem., 23, 360, 1931. J. Corner, Trans. Farad. Soc., 36, 781, 1940.
16. Дж. Майер, Т. Гепперт-Майер, Статистическая механика, ИИЛ, 1952, стр. 307; F. Brescia, Journ. Chem. Phys., 14, 501, 1946; K. Kobe, R. Lynn., Chem. Rev., 52, 117, 123, 1953.

THE MOLECULAR CONSTANTS AND THE PHYSICAL PROPERTIES OF LIQUIDS

IV. CRITICAL TEMPERATURES

A. E. Lutskiǐ (Kharkov)

Summary

The assumption of the existence of a summary effect of each of the properties of micro particles (molecular constants) on the macrophysical properties and hence the possibility of directly correlating their values has been tested on critical temperature (T_{cr}) data. It has been shown that the T_{cr} of normal liquids are functions of only the shape, the polarizability and the dipole moments of the molecules and that the summary effect of the last two molecular properties can be expressed by the equation

$$(T_{cr})_\varphi = \alpha^x (A + B\mu),$$

where x for most substances is 0.5. This expression permits of a plausible explanation of the character of the change in T_{cr} for various series of chemical compounds and atomic bodies, of the effect of association on T_{cr}, of the impossibility of setting up any strictly additive correlation for T_{cr}, of the non-constancy of $T_{cr}/(T_{boil})$ p=1 атм and of many other empirical functions proposed for T_{cr} and T_{cr}/T_{boil}.

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛОВОЙ ЖИДКОСТИ

II. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА

Г. С. Шимонаев и И. В. Рожков

Ранее нами была описана кинетика процесса [1] и было показано, что кисление углеводородов в присутствии этиловой жидкости протекает три стадии.

1) распад молекул тетраэтилсвинца с образованием алкилсвинцового этильного радикалов;

2) развитие цепной реакции окисления углеводородов с образованием идроперекисей;

3) взаимодействие тетраэтилсвинца с перекисями и образование диалкильных соединений свинца, выпадающих в осадок.

С целью дальнейшей проверки предложенной схемы процесса окисления ами были поставлены опыты по выяснению влияния температуры, концентрации этиловой жидкости, органических перекисей, антиокислителя и еактиватора металла на жидкофазное окисление углеводородов.

Метод исследования был описан ранее [1]. Окисление углеводородов производилось в 3—4 запаянных ампулах кислородом воздуха. Емкость ампулы 250 *мл*, количество окисляемого углеводорода 50 *мл*. Ампулы выдерживались различное время при температуре окисления (обычно 100° С). По истечении времени окисления определялось количество миллилитров поглощенного кислорода, содержание активного кислорода в окисленном углеводороде и количество свинца в осадке, по которому вычислялся процент разложившегося тетраэтилсвинца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние температуры. Окислению подвергался бензин, ыкипавший в пределах 74—166° и содержавший 25,9% парафиновых, 0,3% нафтеновых и 23,8% ароматических углводородов*.

К бензину перед окислением было добавлено 0,58 вес.% этиловой жидкости Р-9. Окисление производилось при 100, 90, 80 и 75°С. Полученные результаты приведены на рис. 1 (*а*, *б*, *в*). Как видно из этих рисунков, с повышением температуры резко сокращается индукционный период реакции окисления и возрастает скорость реакции. Индукционный период реакции, вычисленный по началу образования осадка соединений свинца (рис. 1,*в*), при 100, 90, 80 и 75°С соответственно равен 22, 69, 242 и 426 мин. Средняя скорость реакции образования осадка, вычисленная в процентах распада тетраэтилсвинца в час, при тех же температурах соответственно равна 3,66; 2,68; 1,90 и 1,51. Аналогично изменяется с температурой скорость поглощения кислорода (рис. 1, *а*) и образования перекисей (рис. 1,*б*). В полулогарифмических координатах зависимость продолжительности индукционного периода образования осадка от температуры является линейной (рис. 2) и описывается уравнением

$$\tau = 7{,}6 \cdot 10^{-17} e^{15030/T}.$$

---

* Групповой углеводородный состав бензина определялся по следующей методике: ароматические — сульфированием; парафиновые и нафтеновые — по удельной рефракции насыщенной части бензина; непредельные — отсутствовали.

Изменение скорости реакции образования осадка в зависимости от температуры хорошо описывается уравнением Аррениуса:

$$W = 859 \cdot 10^3 e^{-4615/T}.$$

Вычисленная из этого уравнения кажущаяся общая энергия активации равна $\sim$9 *ккал/моль*. Энергия активации реакции жидкофазного окисления бензина в отсутствие этиловой жидкости равна — 20—30 *ккал/моль* [2].

Влияние концентрации этиловой жидкости. Окислению при 100°С подвергался тот же образец бензина, что и в предыдущих опытах. К бензину добавлялось 0,33; 0,60 и 0,78 вес.% этиловой

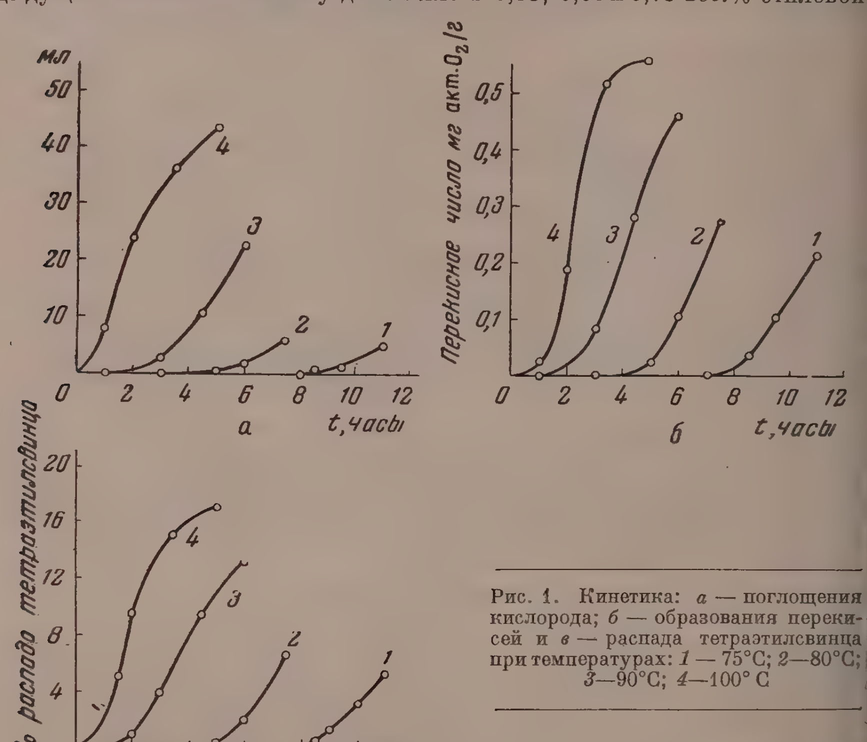


Рис. 1. Кинетика: *а* — поглощения кислорода; *б* — образования перекисей и *в* — распада тетраэтилсвинца при температурах: *1* — 75°С; *2*—80°С; *3*—90°С; *4*—100° С

жидкости Р-9. Полученные при этом результаты приведены на рис. 3 (*а*, *б* и *в*). Из этих данных видно, что с увеличением концентрации этиловой жидкости сокращается индукционный период и растет скорость реакции окисления. При концентрации 0,33; 0,60 и 0,78 вес.% этиловой жидкости индукционный период и скорость реакции окисления соответственно равны 105, 18, 10 мин. и 6,16; 4,95; 3,50% распада тетраэтилсвинца в час.

Из рис. 4 видно, что концентрация этиловой жидкости оказывает такое же влияние на индукционный период окисления, как и температура. Кривые, характеризующие изменение индукционного периода окисления в зависимости от концентрации этиловой жидкости и от температуры подобны.

Из сопоставления кинетических кривых, приведенных на рис. 1 и 3 видно, что имеет место подобие и в изменении скорости реакции окисления в зависимости от концентрации этиловой жидкости и от температуры.

Влияние органических перекисей. Исследовалось влияние іетырех органических перекисей различного строения на окисление н-гептана, содеркавшего 0,6 вес. % этиловой жидкости. н-Гептан характеризуется высокой устойчиво-тью против окисления в жидкой фазе, что позволяло получить четкие данные при ис-ледовании влияния перекисей на процесс жидкофазного окисления. Перекиси добав-ялись к н-гептану перед началом окисления из расчета 1 моль перекиси на 1 моль рас-воренного в н-гептане тетраэтилсвинца.

Для исследования были взяты следующие органические перекиси: гидроперекись зопропилбензола, изопропилбензол-н-бутилперекись, техническая гидроперекись насыщенным углеводородным радикалом A и ехническая гидроперекись, радикал которой со-ержал двойную связь $Г$. Изопропилбензол-н-бу-илперекись и упомянутые технические гидро-ерекиси были синтезированы и любезно нам редоставлены К. И. Ивановым. Физико-химиче-кие свойства перечисленных перекисей приведе-ы в таблице.

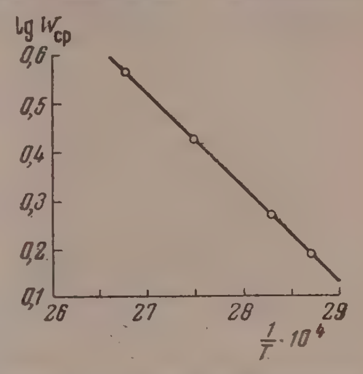


Рис. 2. Полулогарифмическая анаморфоза зависимости скорости распада тетраэтилсвинца ($W_{ср}$) от температуры (T)

Окисление производилось при 100° С. Іолученные результаты представлены на ис. 5 (a, $б$ и $в$).

Гидроперекись изопропилбензола в тсутствие этиловой жидкости оказывает езначительное влияние на окисление -гептана, в то время как в присутствии тиловой жидкости перекись резко уско-яет его окисление. При этом имеет место начительное поглощение кислорода, глу-окое разложение тетраэтилсвинца и за-етное снижение перекисного числа.

Полученные данные свидетельствуют об автокаталитическом действии идроперекиси изопропилбензола на окисление н-гептана в присутствии тиловой жидкости.

Каждая из добавок — гидроперекись изопропилбензола и этиловая кидкость (тетраэтилсвинец) — порознь оказывает значительно меньшее лияние на окисление н-гептана, чем при одновременном добавлении их н-гептану.

По-видимому, в этом случае, благодаря взаимодействию тетраэтилсвин-а и гидроперекиси, образуются активные продукты, инициирующие цеп-ую реакцию окисления н-гептана.

Из рис. 5 (a, $б$, $в$) видно, что все исследованные перекиси примерно равной степени сокращают индукционный период окисления н-гептана. Іо окончании индукционного периода скорость поглощения кислорода присутствии таких перекисей, как гидроперекись изопропилбензола, зопропилбензол-н-бутилперекись и техническая гидроперекись A с насы-

Физико-химические свойства органических перекисей, взятых для исследования

Наименование перекисей	Молекулярный вес	Содержание активного кислорода в % по весу		n_D^{20}		d_4^{20}	
		теоретическое	опытное*	по данным [3]	опытное	по данным [3]	опытное
идроперекись изопропилбензола	152,2	10,5	10,2	1,5242	1,5250	1,062	1,060
зопропилбензол-н-бутилперекись	208,3	7,8	7,8	1,4861	1,4861	0,9598	0,9598
ехническая перекись с насыщенным радикалом (A)	189,0	—	7,5	—	1,4677	—	1,004
ехническая перекись с двойной связью в радикале ($Г$)	203,0	—	7,2	—	1,4802	—	1,013

* Определено станнометрическим методом [4].

щенным радикалом — практически одинаковая (рис. 5,*а*), а скорость разложения тетраэтилсвинца (рис. 5,*в*) — заметно различна. С наибольшей скоростью разлагается тетраэтилсвинец в присутствии гидроперекиси изопропилбензола. Далее следует изопропилбензол-п-бутилперекись и техническая гидроперекись с насыщенным радикалом.

Чем выше скорость разложения тетраэтилсвинца в присутствии перекиси, тем меньше значение перекисных чисел (рис. 5,*б*). Это также свидетельствует о взаимодействии тетраэтилсвинца с перекисями в процессе окисления.

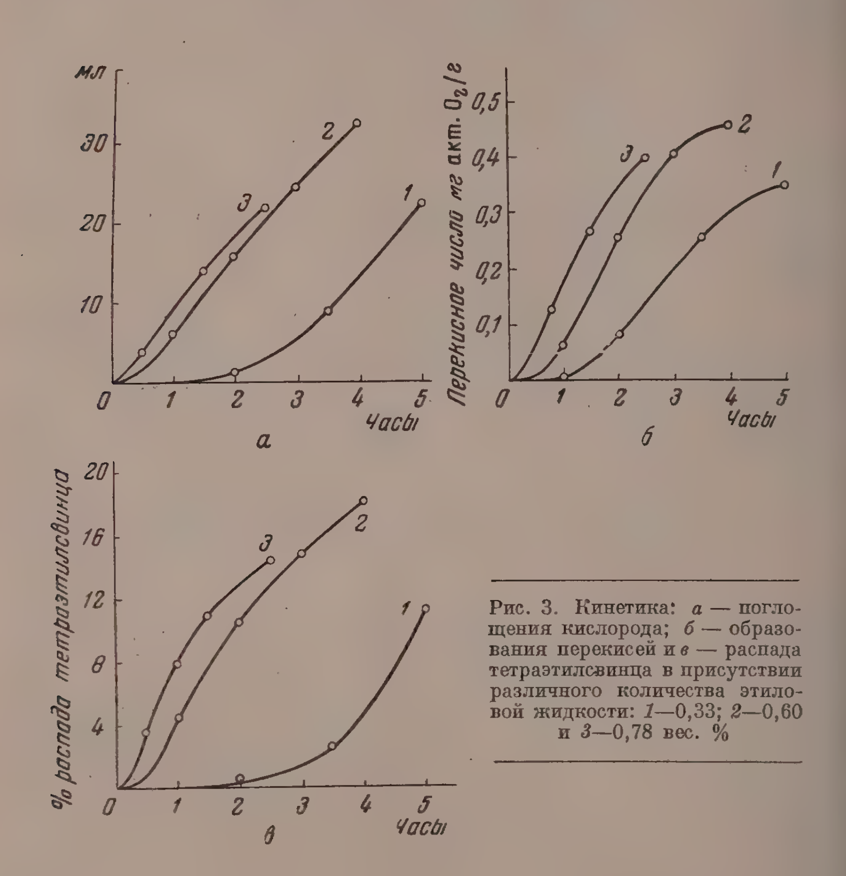


Рис. 3. Кинетика: *а* — поглощения кислорода; *б* — образования перекисей и *в* — распада тетраэтилсвинца в присутствии различного количества этиловой жидкости: *1*—0,33; *2*—0,60 и *3*—0,78 вес. %

Отличные результаты получены при окислении н-гептана в присутствии технической перекиси *Г*.

Как видно из рис. 5, *а* и *в*, в этом случае процесс окисления характеризуется очень высокой скоростью поглощения кислорода и сравнительно низкой скоростью распада тетраэтилсвинца.

Также изменяется скорость поглощения кислорода и распада тетраэтилсвинца при окислении в присутствии этиловой жидкости углеводородов, молекула которых содержит двойную связь [1].

По-видимому, наличие двойной связи в радикале гидроперекиси приводит к образованию вторичных продуктов окисления, менее активных по отношению к тетраэтилсвинцу.

Влияние антиокислителя и деактиватора металла. Окислению при 100° подвергался тот же образец бензина, что и в предыдущих опытах, содержавший 0,6 вес. % этиловой жидкости, к которому добавлялся в различных концентрациях антиокислитель — параоксидифениламин.

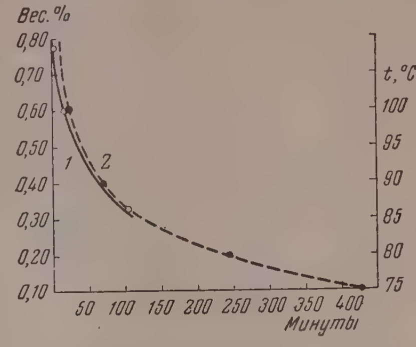


Рис. 4. Влияние: *1* — концентрации этиловой жидкости и *2* — температуры на индукционный период окисления

Полученные результаты приведены на рис. 6. Из этих данных видно, что индукционный период окисления бензина, содержащего этиловую жидкость, возрастает с увеличением концентрации антиокислителя по линейному закону и описывается следующим уравнением:

$$\tau = 18 + 116 \cdot 10^3 c,$$

где τ — индукционный период окисления в минутах, c — концентрация антиокислителя в весовых процентах. Аналогичная зависимость между индукционным периодом и концентрацией антиокисите181 наблюдается и при жидкофазном окислении углеводородов, не содержащих этиловой жидкости [2].

Увеличение индукционного периода окисления углеводородов, содержащих этиловую жидкость, наблюдается и в присутствии деактиватора металла, что впервые было показано З. А. Саблиной и А. А. Гуреевым

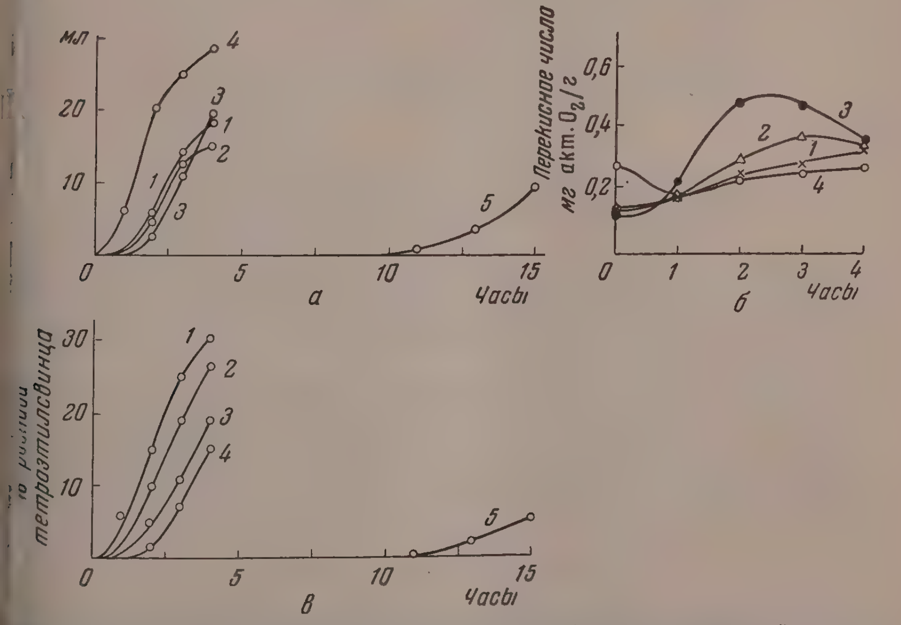


Рис. 5. Кинетика: *а* — поглощения кислорода; *б* — образования перекисей и *в* — распада тетраэтилсвинца при окислении н-гептана в присутствии перекисей: *1* — гидроперекиси изопропилбензола; *2* — изопропилбензол-н-бутилперекиси; *3* — технической гидроперекиси *А*, *4* — технической гидроперекиси *Г*; *5* — без перекиси

[5]. В качестве деактиватора металла обычно используются соединения класса шиффовых оснований. Предполагается [6,7], что эти соединения способны образовывать с ионами металла, присутствующими в бензинах, комплексы, которые не оказывают каталитического действия на окисление бензинов. В отсутствие ионов металла эти соединения или совсем не оказывают или оказывают лишь незначительное влияние на процесс окисления углеводородов.

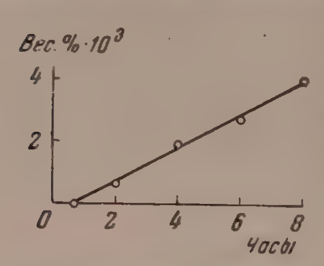


Рис. 6. Влияние концентрации антиокислителя на индукционный период окисления

Нами исследовалось влияние деактиватора металла — дисалицилиденэтилендиамина (0,004 вес. %), синтезированного З. А. Саблиной и А. А. Гуреевым, на окисление н-гептана, содержавшего 0,6 вес. % этиловой жидкости.

Окисление производилось при 100°С. Было найдено, что индукционный период окисления н-гептана в присутствии деактиватора увеличивается почти в три раза.

Характерно, что антиокислитель и деактиватор металла оказывают тормозящее действие на процесс окисления углеводородов, содержащих этиловую жидкость, к которым перед окислением добавлялась перекись. На рис. 7 приведены результаты окисления 2,2,4-триметилпентана, со-

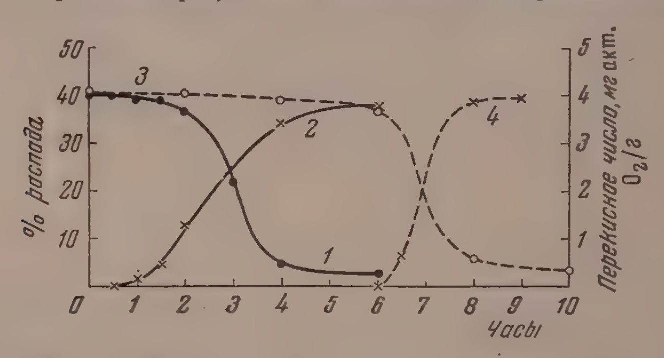


Рис. 7. Влияние *1, 2* — деактиватора металла и *3, 4* — антиокислителя, на распад *1, 3* — перекисей и *2, 4* — тетраэтилсвинца при окислении 2, 2, 4-триметилпентана

державшего 5,25 вес.% этиловой жидкости. Перед окислением к нему добавлялось 3 вес. % гидроперекиси изопропилбензола и 0,02 вес.% антиокислителя (параоксидифениламина) или деактиватора металла (дисалицилиденэтилендиамина).

Как видно из рис. 7, антиокислитель, добавленный в той же концентрации, что и деактиватор металла, оказывает значительно большее тормозящее действие на процесс окисления изооктана, чем деактиватор металла. Вместе с этим по окончании действия антиокислителя распад перекисей и тетраэтилсвинца идет со значительно большей скоростью, чем по окончании действия деактиватора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотренные результаты опытов по исследованию влияния температуры, концентрации этиловой жидкости, органических перекисей, антиокислителя и деактиватора металла на жидкофазное окисление углеводородов подтверждают предложенную нами ранее схему механизма процесса [1

и позволяют ее уточнить. В частности, эти результаты объясняют причину автокаталитического ускорения реакции окисления углеводородов, содержащих этиловую жидкость.

Первичным актом рассматриваемого процесса является диссоциация тетраэтилсвинца на радикалы:

$$Pb(C_2H_5)_4 \rightleftarrows Pb(C_2H_5)_3^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet}.$$

Об участии радикалов в образовании начальных центров реакции окисления свидетельствует найденное нами низкое значение общей энергии активации, равное 9 *ккал/моль*.

Образующиеся этильные радикалы могут вступать в обменные реакции с молекулами углеводорода и образовывать с молекулами кислорода перекисные радикалы. Последние, взаимодействуя с углеводородами, приводят к образованию гидроперекиси.

С повышением температуры увеличивается число продиссоциировавших молекул тетраэтилсвинца, соответственно сокращается индукционный период окисления и растет скорость поглощения кислорода (рис. 1,*а*) и образования перекисей (рис. 1,*б*).

Такое же влияние на индукционный период окисления оказывает увеличение концентрации этиловой жидкости. В этом случае также увеличивается число продиссоциировавших молекул тетраэтилсвинца (рис. 3).

С увеличением концентрации этиловой жидкости и с повышением температуры число продиссоциировавших молекул стремится к предельной величине, соответственно предельного наименьшего значения достигает и индукционный период окисления (рис. 4).

Добавление перекисных соединений к окисляемому углеводороду, содержащему этиловую жидкость, приводит к резкому сокращению индукционного периода и росту скорости реакции окисления (рис. 5).

Эффект автокаталитического ускорения реакций окисления перекисями связан с образованием радикалов, являющихся продуктами распада молекул перекиси.

Известно [8], что ионы тяжелых металлов вызывают распад перекисей с образованием свободных радикалов. Можно предположить, что наблюдаемое нами автокаталитическое ускорение реакции окисления перекисями вызывается радикалом $Pb(C_2H_5)_3^{\cdot}$:

$$R{-}O{-}OH + (C_2H_5)_3Pb \rightarrow (C_2H_5)PbOH + R{-}O^{\cdot}.$$

Образующиеся в результате этой реакции радикалы $R{-}O^{\cdot}$ (или $OH^{\cdot}$) ускоряют реакцию окисления.

Это предположение подтверждается опытами с антиокислителем и деактиватором металлов. Действие антиокислителей связано с локализацией радикалов, являющихся начальными центрами реакции окисления. Этим объясняется и наблюдавшееся нами торможение реакции окисления (рис. 6).

Деактиваторы металлов, как отмечалось, являются слабыми антиокислителями либо совсем не проявляют антиокислительных свойств. Очевидно, что их действие в рассматриваемом случае может быть объяснено локализацией радикалов $(C_2H_5)_3Pb^{\cdot}$. Действительно, если этот радикал будет локализован, то процесс окисления можно в значительной степени затормозить, так как при этом не будет происходить разложения образующихся перекисных соединений.

В отсутствие этиловой жидкости, а следовательно, и радикалов $(C_2H_5)_3Pb^{\cdot}$ добавленная гидроперекись изопропилбензола в условиях опыта не оказывает сколько-нибудь заметного ускорения реакции окисления. В присутствии этиловой жидкости наблюдается резкое ускорение реакции окисления (рис. 3). При добавлении деактиватора металла реакция окисления тормозится (рис. 7).

Ранее было показано [1], что образующийся в процессе окисления углеводородов, содержащих этиловую жидкость, осадок представляет собой соединения свинца типа:

$$(C_2H_5)_2 Pb\ (OH)_2;\ (C_2H_5)_2\ Pb(OH)OR;\ (C_2H_5)_2Pb\ (OR)_2.$$

Эти соединения образуются, по-видимому, вследствие дальнейшей диссоциации соответствующих трехалкильных соединений свинца:

$$(C_2H_5)_3PbOH \rightarrow (C_2H_5)_2PbOH^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot}$$

и взаимодействия образующегося радикала диалкилсвинца с перекисями:

$$R-O-OH + (C_2H_5)_2PbOH^{\cdot} \rightarrow (C_2H_5)_2Pb\,(OH)_2 + R-O^{\cdot}.$$

Авторы выражают благодарность К. И. Иванову за ряд ценных замечаний, использованных при выполнении данной работы.

ВЫВОДЫ

Каталитическое ускорение реакции жидкофазного окисления углеводородов в присутствии этиловой жидкости связано с диссоциацией тетраэтилсвинца на этильный и алкилсвинцовый радикалы. В результате инициирования окисления этильными радикалами образуются перекисные соединения. Алкилсвинцовые радикалы взаимодействуют с перекисями с образованием новых радикалов, продолжающих цепную реакцию окисления углеводородов.

Институт горюче-смазочных
материалов
Москва

Поступила
20. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Шимонаев и И. В. Рожков, Журн. физ. химии, 29, 791, 1955.
2. М. Н. Михайлова и М. Б. Нейман, Журн. общ. хим., 6, 821, 1936.
3. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостоптехиздат, 1949.
4. H. Hock, O. Schrader, Brenst. Chem., 18, 6, 1937.
5. З. А. Саблина и А. А. Гуреев, Новости нефтяной техники, серия нефтепереработка, 4, 13, 1955.
6. F. B. Downing, Oil a. Gas. J., 38, 97, 1939.
7. C. J. Pedersen, «Ind. a. Eng. Chem., 41, 924, 1949.
8. Haber, Wilstätter, Ber, 64, 2844, 1931.

THE LIQUID PHASE OXIDATION OF HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF ETHYL LIQUID

II. THE CHEMISTRY OF THE PROCESS

***G. S. Shimonaev* and *I. V. Rozhkov* (*Moscow*)**

Summary

The liquid phase oxidation of hydrocarbons in the presence of ethyl liquid is characterized by an induction period at the end of which oxygen absorption, organic peroxide formation and the precipitation of lead containing compounds are observed.

Increase in the temperature or ethyl liquid concentration, as well as the addition of peroxide compounds, shortens the induction period and increases the oxidation rate. Antioxidants and metal deactivators lengthen the induction period.

The catalytic acceleration of the liquid phase oxidation of hydrocarbons in the presence of ethyl liquid is connected with the dissociation of lead tetraethyl to ethyl and lead-alkyl radicals.

Ethyl radicals initiate the formation of peroxide compounds. Lead-alkyl radicals react with the peroxides to form new alkyl radicals, propagating the chain oxidation of the hydrocarbons.

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА СОСТАВ ТРОЙНЫХ АЗЕОТРОПОВ

А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский, Л. С. Кудрявцева

В настоящее время вопрос о влиянии изменения температуры и давления на состав тройных азеотропов представляет не только теоретический нтерес, но приобретает и определенное прикладное значение в связи с распространением методов так называемой азеотропной перегонки и увеличением числа известных тройных азеотропов.

Однако насколько нам известно, нет других опубликованных работ, освященных теоретическому исследованию этого вопроса, за исключением аботы Свентославского [1], в которой автор на основании качественных ыводов полагает возможным для определения влияния давления на согав тройного азеотропа использовать правило Вревского в несколько видозмененной форме. Весьма ограниченным является и соответствующий экпериментальный материал *.

Целью настоящей работы является теоретическое и экспериментальное сследование влияния температуры и давления на состав тройных азеотроов.

В предыдущей статье [4] было выведено термодинамическое уравнеие, определяющее влияние изменений температуры и давления на сотав двойных азеотропов. Аналогичные уравнения оказалось возможным ывести и для случая тройных азеотропов. Вывод основывается на раскрытии условий равновесия между фазами в форме **:

$$d\mu_1^{(1)} = d\mu_1^{(2)}.$$

Учитывая, что

$$\mu_1^{(1)} = f(T, p, x_1^{(1)}, x_2^{(1)}), \text{ и } \mu_1^{(2)} = \varphi(T, p, x_1^{(2)}, x_2^{(2)}), \tag{1}$$

уравнение (1) можно записать так:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)^{(1)}_{p,\, x_1^{(1)},\, x_2^{(1)}} dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)^{(1)}_{T,\, x_1^{(1)},\, x_2^{(1)}} dp + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1^{(1)}}\right)^{(1)}_{T,\, p\, x_2^{(1)}} dx_1^{(1)} +$$

$$+ \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2^{(1)}}\right)^{(1)}_{T,\, p,\, x_1^{(1)}} dx_2^{(1)} = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)^{(2)}_{p,\, x_1^{(2)},\, x_2^{(2)}} dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)^{(2)}_{T,\, x_1^{(2)},\, x_2^{(2)}} dp +$$

$$+ \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1^{(2)}}\right)^{(2)}_{T,\, p,\, x_2^{(2)}} dx_1^{(2)} + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2^{(2)}}\right)^{(2)}_{T,\, p,\, x_1^{(2)}} dx_2^{(2)}. \tag{2}$$

---

* Опубликованные экспериментальные данные, например [2, 3], относятся к гетероазеотропам (системам, в которых жидкая фаза расслаивается). Данных о влиянии температуры и давления на состав истинных тройных азеотропов нет.

** Здесь приняты следующие обозначения: x_i — молярная доля i-го компонента; μ_i — химический потенциал i-го компонента; η — молярная энтропия; v — молярный объем; L_i — парциальная молярная теплота испарения i-го компонента; Q_{12} — дифференциальная молярная теплота испарения раствора; v_{12} — молярное изменение объема при испарении.

Все величины, относящиеся к первой фазе (раствору), употребляются с индексом (1) сверху; относящиеся ко второй фазе (пару) имеют индекс (2) сверху.

Индекс «аз» внизу означает, что производная берется при сохранении условий азеотропии. Производные, которые берутся для азеотропной смеси, но без сохранения условий азеотропии, имеют индекс «аз» сверху.

Уравнение (2) справедливо, конечно, и для случая смещения азеотропного равновесия, только в этом случае dT, dp, dx будут означать изменения температуры кипения, давления и состава тройного азеотропа, и их значения будут взаимно зависимы.

Частные производные в (2) имеют следующие значения:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)^{(1)}_{p,\, x_1^{(1)} x_2^{(1)}} = -\eta_1^{(1)}; \quad \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1^{(2)}}\right)^{(2)}_{p,\, T,\, x_2^{(2)}} = \frac{RT}{x_1^{(2)}};$$

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)^{(2)}_{p,\, x_1^{(2)},\, x_2^{(2)}} = -\eta_1^{(2)}; \quad \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2^{(2)}}\right)^{(2)}_{p,\, T,\, x_1^{(2)}} = 0,$$

так как пар считаем идеальным,

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)^{(1)}_{T,\, x_1^{(1)},\, x_2^{(1)}} = v_1^{(1)}; \quad \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1^{(1)}}\right)^{(1)}_{p,\, T,\, x_2^{(1)}} = \frac{RT}{x_1}\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)^{\text{аз}}_{T,\, p,\, x_2^{(1)}};$$

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)^{(2)}_{T,\, x_1^{(2)},\, x_2^{(2)}} = v_1^{(2)}; \quad \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_2^{(1)}}\right)^{(1)}_{T,\, p,\, x_1^{(1)}} = \frac{RT}{x_1}\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}}\right)^{\text{аз}}_{T,\, p,\, x_1^{(1)}} *.$$

Если значения частных производных подставить в (2), использовать наложенные условия азеотропии: $x_i^{(1)} = x_i^{(2)} \equiv x_i$ и $dx_i^{(1)} = dx_i^{(2)} \equiv dx_i$, учесть, кроме того, что $\eta_i^{(2)} - \eta_i^{(1)} = \dfrac{L_i}{T}$ и что $\left(\dfrac{dp}{dT}\right)_{\text{аз}} = \dfrac{Q_{12}}{Tv_{12}}$, то после простых преобразований получим уравнение:

$$\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{\text{аз}} = \frac{x_1\left\{\dfrac{L_1}{RT^2} - \dfrac{(v_1^{(2)} - v_1^{(1)})\cdot Q_{12}}{v_{12}RT^2}\right\} + \left(\dfrac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}}\right)^{\text{аз}}_{T,\, p,\, x_1^{(1)}}\cdot\left(\dfrac{dx_2}{dT}\right)_{\text{аз}}}{\left\{1 - \left(\dfrac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)^{\text{аз}}_{T,\, p,\, x_2^{(1)}}\right\}}, \qquad (3)$$

Это уравнение можно упростить путем исключения величин объемов, так как

$$\frac{v_1^{(2)} - v_1^{(1)}}{v_{12}} = \frac{v_1^{(2)} - v_1^{(1)}}{v^{(2)} - v^{(1)}} \approx 1$$

с большой степенью точности **.

---

* Значения двух последних производных найдены по способу, использованному для нахождения производной $(\partial \ln f_1^{(1)} / \partial x_1^{(1)})^{\text{аз}}_{p,\, T}$ при выводе уравнения для двойных азеотропов [4].

** Очевидно, что числитель — разность парциальных молярных объемов компонента в паре и в растворе — весьма близок по величине к знаменателю — разности молярных объемов пара и раствора.

Тогда уравнение (3) принимает следующий вид:

$$\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{аз} = \frac{x_1 \frac{L_1 - Q_{12}}{RT^2} + \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}}\right)^{аз}_{T,\, p,\, x_1^{(1)}} \left(\frac{dx_2}{dT}\right)_{аз}}{\left\{1 - \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)^{аз}_{T,\, p,\, x_2^{(1)}}\right\}}. \qquad (4)$$

Заметим, что в уравнении (4) частные производные при изотермо-изобарических условиях равны соответствующим полным производным при изотермических или изобарических условиях, как это вообще имеет место для азеотропов [4].

Очевидно, что, раскрывая уравнение $d\mu_2^{(1)} = d\mu_2^{(2)}$, совершенно таким же путем получим

$$\left(\frac{dx_2}{dT}\right)_{аз} = \frac{x_2 \frac{L_2 - Q_{12}}{RT^2} + \left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)^{аз}_{p,\, T,\, x_2^{(1)}} \left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{аз}}{\left\{1 - \left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}}\right)^{аз}_{T,\, p,\, x_1^{(1)}}\right\}}. \qquad (5)$$

Уравнение (4) и (5) составляют систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными такого вида:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{аз} &= A + B\left(\frac{dx_2}{dT}\right)_{аз}, \\ \left(\frac{dx_2}{dT}\right)_{аз} &= A' + B'\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{аз}, \end{aligned} \qquad (6)$$

где коэффициенты A и B могут быть легко рассчитаны, если для данной тройной системы имеются данные по теплотам испарения и данные о равновесии между раствором и паром. Если такие данные имеются, то приведенные уравнения позволяют определить путем расчета и направление, и скорость смещения состава тройного азеотропа при изменении температуры.

Уравнения (4) и (5) дают основание сделать важный вывод о том, что направление смещения состава тройного азеотропа при изменении температуры не определяется полностью значениями парциальных теплот испарения компонентов, как это имеет место для двойных систем согласно второму закону Вревского. Легко видеть, что знак производных $(dx_i/dT)_{аз}$ не определяется знаком разности теплот испарения.

Уравнения (4) и (5) являются аналогами соответствующего уравнения для двойных систем [4]. Эта аналогия становится более наглядной, если уравнение для двойных азеотропов переписать в следующем виде *:

$$\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{аз} = \frac{x_1 \frac{L_1 - Q_{12}}{RT^2}}{\left[1 - \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)^{аз}_{p,\, T}\right]}$$

* К такой записи уравнения легко перейти от приведенной ранее [4], если учесть, что для двойных азеотропов справедливо $Q_{12} = x_1L_1 + x_2L_2$ и, следовательно, $x_1x_2\ (L_1 - L_2) = x_1(L_1 - Q_{12})$.

Очевидно, что из (4) и (5) легко получить уравнения, определяющие влияние изменения давления на смещение состава тройного азеотропа. Для этого достаточно заменить в (4) и (5) dT на dp на основании справедливого для азеотропов уравнения

$$(dp/dT)_{\text{аз}} = Q_{12}/Tv_{12}.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментально исследовано смещение состава тройных азеотропов при изменении температуры и давления в системах бензол — циклогек-

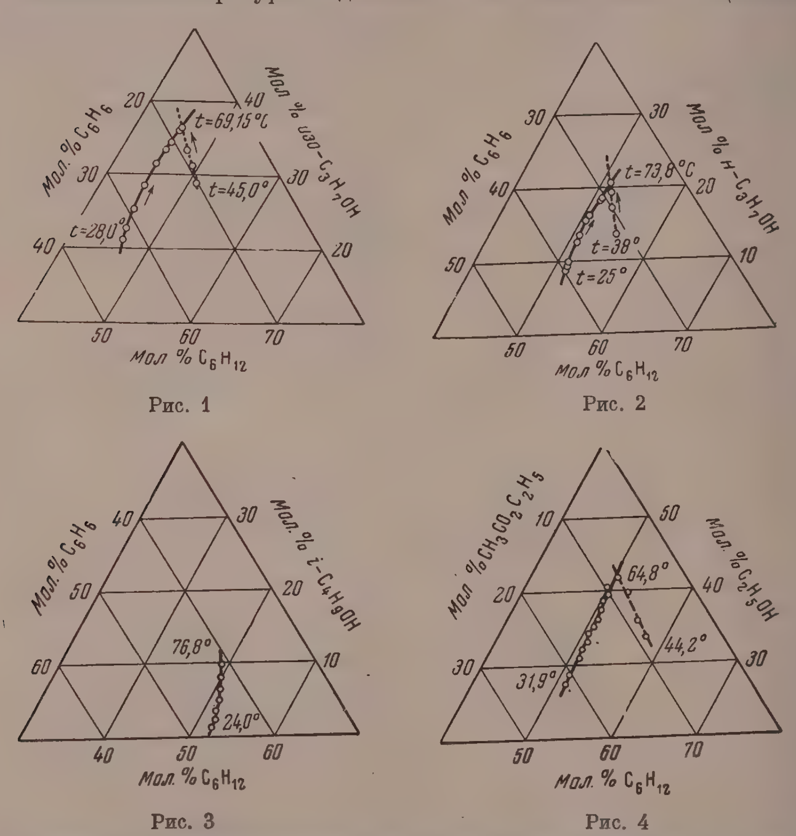


Рис. 1. Смещение состава тройной азеотропной смеси бензол — циклогексан — изопропиловый спирт. $L_б = 7300$ *кал/моль*; $L_ц = 7300$ *кал/моль*; $L_{сп} = 10200$ *кал/моль*; $Q_{12} = 8200$ *кал/моль*

Рис. 2. Смещение состава тройной азеотропной смеси бензол — циклогексан — н-пропиловый спирт. $L_б = 7300$ *кал/моль*; $L_ц = 7400$ *кал/моль*; $L_{сп} = 10000$ *кал/моль*; $Q_{12} = 8000$ *кал/моль*

Рис. 3. Смещение состава тройной азеотропной смеси бензолциклогексан — изобутиловый спирт

Рис. 4. Смещение состава тройной азеотропной смеси циклогексан — этилацетат — этиловый спирт. $L_ц = 7300$ *кал/моль*; $L_{сп} = 9900$ *кал/моль*; $L_{эт-ац} = 7100$ *кал/моль* $Q_{12} = 8400$ *кал/моль*

сан — изопропиловый спирт, бензол — циклогексан — нормальный пропиловый спирт, бензол — циклогексан — изобутиловый спирт и циклогексан — этилацетат — этиловый спирт.

Таблица 1

Азеотроп бензол — циклогексан — изопропиловый спирт

t°, C	p, мм рт. ст.	Состав тройного азеотропа в мол. %		
		Бензол	Циклогексан	Изопропиловый спирт
69,15	760	18,2	45,2	36,6
68,0	735	18,4	45,3	36,3
63,5	629	20,2	45,2	34,6
59,6	544	21,3	45,2	33,5
55,6	469	23,3	44,9	31,8
47,7	342	26,2	45,5	28,3
39,4	244	28,7	45,9	25,4
32,2	176	31,2	46,4	22,4
31,7	173	31,4	46,3	22,3
28,0	146	32,2	46,6	21,2

Таблица 2

Азеотроп бензол — циклогексан — н-пропиловый спирт

t, °C	p, мм рт. ст.	Состав тройного азеотропа в мол. %		
		Бензол	Циклогексан	Пропиловый спирт
73,81	760	28,5	51,2	20,3
66,4	593	30,7	51,1	18,2
64,5	558	31,0	51,0	18,0
58,1	446	33,1	50,6	16,3
56,5	419	33,4	50,7	15,9
47,2	295	35,8	50,6	13,6
44,2	264	36,4	50,9	12,7
31,5	153	39,0	51,2	9,8
28,6	136	39,4	51,5	9,1
24,9	114	39,7	51,6	8,7

Таблица 3

Азеотроп бензол — циклогексан — изобутиловый спирт

t, °C	p, мм рт. ст.	Состав тройного азеотропа в мол. %		
		Бензол	Циклогексан	Изобутиловый спирт
76,80	760	41,4	49,1	9,5
69,7	615	42,2	49,9	7,9
65,3	532	42,7	50,0	7,3
57,4	403	43,4	50,7	5,9
51,1	320	43,9	51,1	5,0
41,1	228	44,5	51,2	4,3
31,7	149	45,0	51,4	3,6
24,1	106	45,5	51,5	3,0

Реактивы подвергались тщательной предварительной очистке; значения физико-химических констант, характеризующие чистоту веществ, были приведены в предыдущей статье [4].

Для анализа тройных смесей бензола и циклогексана со спиртами использовалась рефрактометрическая методика, подробно сообщенная ранее

[5]. Тройные смеси циклогексана, этилацетата и этилового спирта анализировались посредством измерения показателя преломления тройного раствора и определения содержания этилацетата (омылением раствором КОН с последующим титрованием избытка щелочи).

Составы тройных азеотропов при различных значениях давления и температуры определялись в результате серии ректификационных опытов на колонке, имеющей головку специальной конструкции [4].

Экспериментальные данные приведены в табл. 1—4.

Таблица 4

Азеотроп—циклогексан—этилацетат—этиловый спирт

t°C	p *мм* рт. ст.	Состав тройного азеотропа в %		
		Циклогексана	Этилацетата	Этилового спирта
64,85	760,0	50,2	8,2	41,6
61,3	671	50,0	9,7	40,3
57,8	596	50,4	11,2	38,4
53,2	496	50,6	12,3	37,1
49,2	427	51,1	14,4	34,5
46,0	371	50,9	16,2	32,9
43,2	331	50,9	17,0	32,1
39,9	288	51,5	18,1	30,4
34,3	226	51,6	20,3	28,1
31,9	203	51,8	21,2	27,0

Ранее было известно, что в системах бензол—циклогексан—н-пропиловый спирт и циклогексан—этилацетат—этиловый спирт образуются тройные азеотропы (6), но составы азеотропов не были определены. На существование тройных азеотропов в системах бензол—циклогексан—изопропиловый спирт и бензолциклогексан—изобутиловый спирт указаний не было. Тройные азеотропы во всех исследовательных системах характеризуются максимумом давления пара (минимумом температуры кипения).

Смещение составов тройных азеотропов при изменении температуры и давления графически представлено на рис. 1—4.

На всех рисунках кривая смещения состава тройного азеотропа изображена сплошной линией. Пунктиром обозначены линии изменения состава пара при повышении температуры для растворов, состав которых постоянен и равен составу азеотропов при давлении 760 *мм* рт. ст. Направление этих линий, как известно, определяется значениями парциальных теплот испарения компонентов. В подписях к рис. 1, 2 и 4 указаны значения теплот испарения, рассчитанные на основании данных о зависимости общего и парциальных давлений от температуры для раствора постоянного состава (и равного составу тройного азеотропа при давлении 760 *мм* рт. ст.)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные экспериментальные данные достаточны для решения вопроса о возможности распространения на тройные системы формулировки второго закона Вревского для двойных систем; иначе говоря, для ответа на вопрос: определяется ли направление смещения тройного азеотропа при изменении температуры значениями парциальных молярных теплот испарения компонентов?

Как видно из рисунков, во всех случаях при повышении температуры в тройной азеотропной смеси увеличивается содержание спиртов, которые действительно имеют в каждой из систем наибольшие парциальные теплоты испарения. Однако эта связь нарушается в отношении других компонентов. Так, в системах бензол — циклогексан — изопропиловый спирт и бензол — циклогексан — н-пропиловый спирт значения теплот испарения бензола

ı циклогексана для азеотропных смесей весьма близки между собой. Однако для этих систем при повышении температуры содержание бензола в ;оставе азеотропа резко уменьшается, а циклогексана вначале несколько уменьшается, проходит через минимальное значение и медленно увеличивается. Также в азеотропе циклогексан — этилацетат — этиловый спирт ıри повышении температуры содержание этилацетата резко падает, а циклогексана уменьшается очень незначительно, несмотря на близкие значения величин теплот испарения этилацетата и циклогексана.

Приведенные экспериментальные данные позволяют подтвердить ранее олученный на основании уравнений (4) и (5) вывод о том, что смещение остава тройного азеотропа не определяется полностью величинами теплот испарения компонентов. Вполне возможны случаи, когда в тройном азеотропе при повышении температуры содержание компонента, для которого $_i < Q_{12}$, будет не уменьшаться, а, наоборот, увеличиваться. Такое положение и имеет место, хотя оно и не резко выражено, в отношении циклогексана для систем бензол — циклогексан — изопропиловый спирт и бензол — циклогексан — н-пропиловый спирт. Очевидно, что чем больше разница между L_i и Q_{12}, тем менее вероятен указанный случай.

Из сказанного выше следует также, что известное положение Вревского ля двойных систем, состоящее в том, что при изменении температуры аствора, кривая упругости пара которого имеет максимум, состав пара аствора и состав азеотропной смеси изменяются в одном и том же направлении, не может быть распространено на тройные системы. Действительно, з рис. 1,2, и 4 видно, что направления смещения состава азеотропов сплошные линии) и изменения состава пара (пунктирные линии) значительно различны.

Для систем бензол — циклогексан — изопропиловый спирт имелись анные [7], необходимые для расчета смещения состава тройного азеотропа по уравнениям (4) и (5).

Результаты расчета оказались находящимися в хорошем согласии с анными непосредственных опытов. Так, для температуры 69°С для бензола значение $(dx/dT)_{аз}$ по расчету — 0,39 мол.%/град., из опыта — 0,38 ол.%/град.; для циклогексана по расчету + 0,02 мол.% град., из опыта -0,01 мол.%/град *.

Ранее одним из авторов совместно с М. П. Сусаревым рассматривался опрос о связи между составами азеотропов в тройных системах [8]. Результат был сформулирован в виде следующего положения, названного правилом секущих: «при изотермических условиях в двойной и тройной нераздельнокипящих смесях отношение концентраций общих для них компонентов приблизительно равны». Вывод правила основывался на предположении, что при изменении состава раствора по кривым неполных экстремумов выполняются условия термодинамического упрощения. Было также мечено, что данное предположение строго справедливо лишь в том случае, если кривая неполного экстремума достаточно точно совпадает с одной з кривых открытой дистилляции.

Выполнение последнего условия казалось вероятным, но не было строго доказано. В связи с этим как правило в целом, так и принятые при его выводе предположения требовали экспериментальной проверки.

Однако к тому времени не было экспериментальных данных, достаточных ля проверки правила.

Приведенные выше в настоящей статье данные о смещении составов ройных азеотропов для четырех тройных систем вместе с данными о соответствующих двойных азеотропах [4] дали материал, необходимый для ценки точности правила секущих в применении к исследованным системам.

---

* Столь хорошее совпадение результатов расчета и опыта следует считать случайностью, так как, хотя уравнения являются термодинамическими и достаточно точными, ходные данные для расчета (и по теплотам испарения и значения входящих в уравнении производных, которые находились графически) не столь точны.

На основании же данных о равновесии между раствором и паром для си стемы бензол — циклогексан — изопропиловый спирт [7] представилас возможность проследить точность принятых при выводе правила предп сылок.

Оказалось, что в случае трех из четырех исследованных систем состав тройных азеотропов значительно отличаются от предсказываемых по пр вилу секущих, несмотря на наличие весьма удовлетворительной коорд нации между составами соответствующих двойных азеотропов.

Как показал опыт, при понижении температуры точность правила с кущих для исследованных систем повышается. Так, для систем бензол - циклогексан — изопропиловый спирт и бензол — циклогексан — н-пропило вый спирт при 10°С согласие экспериментальных данных с вычисленным по правилу секущих можно считать вполне удовлетворительным.

Из изложенного следует, что правилом секущих целесообразно пол зоваться лишь для весьма ориентировочного предсказания составов трой ных азеотропов.

ВЫВОДЫ

1. Введены термодинамические уравнения, определяющие направлени смещения состава тройных азеотропов при изменении температуры и да ления

2. Экспериментально исследовано смещение состава тройных азеотр пов при изменении температуры и давления в системах бензол — цикл гексан — изопропиловый спирт, бензол — циклогексан — н-пропиловы спирт, бензол — циклогексан — изобутиловый спирт и циклогексан - этилацетат — этиловый спирт.

3. Установлено, что направление смещения состава тройного азе тропа при изменении температуры и давления не определяется непосре ственно велчинами парциальных молярных теплот испарения компоне тов, как это имеет место в соответствии со вторым законом Вревского дл двойных систем.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила
22. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Swentoslawski, Roczniki Chemyi, 26, 613, 1952.
2. W. Light a. C. Denzler, Chem. Eng. Prog., 44, 637, 1948.
3. В. В. Удовенко и Л. Г. Фаткуллина, Журн. физ. химии, 26,143 1952.
4. А. В. Сторонкин и А. Г. Морачевский, Журн. физ. химии, 31, 42, 195
5. Б. В. Иоффе и А. Г. Морачевский, ИИЛ. Журн. анал. химии, 10,3, 195
6. Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, Москва, 1951.
7. А. В. Сторонкин и А. Г. Морачевский, Журн. физ. химии, 30, 1297, 195
8. А. В. Сторонкин и М. П. Сусарев, Журн. физ. химии 27, 1650, 1953

THE EFFECT OF TEMPERATURE AND PRESSURE ON THE COMPOSITION OF TERNARY AZEOTROPES

A. V. Storonkin, A. G. Morachevskiĭ and *L. S. Kudryavtseva* (*Leningrad*)

Summary

A thermodynamic equation has been derived determining the effect of temperatu and pressure in changing the composition of ternary azeotropic mixtures. The compos tions of the ternary azeotropes at different temperatures and pressures have been dete mined for the systems: benzene-cyclohexane-isopropyl alcohol, benzene-cyclohexan normal propyl alcohol, benzene-cyclohexane-isobutyl alcohol, cyclohexane-ethyl alc hol-ethyl acetate. It has been shown that the direction of the change in composition the ternary azeotrope on change in temperature is not fully determined by the values the partial molar heats of vaporization of the components as is the case for binary systen in accordance with the Vrevskiĭ rule.

ДИФФУЗИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ Zn^{2+} В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ KCl и KNO_3 РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Я. И. Гохштейн

В настоящей статье рассматривается диффузия Zn^{2+} в условиях, близких к тем, в которых применяется полярографический метод анализа. Коэффициенты диффузии цинка в KCl и KNO_3 различной концентрации определялись диффракционным микрометодом [1]. Полученные значения D сопоставлялись с данными других методов, а также с данными полярографического метода, полученными по уравнению Ганса, Генне и Мейерера [2]. Полярограммы снимались на полярографе Гейровского.

Электролиз растворов проводили в отсутствие кислорода воздуха при 25° С. Концентрация желатины в растворе не превышала 0,01% (Ряд опытов по определению влияния концентрации желатины на величину предельного тока ($I_{пред}$) цинка показал отсутствие замедления электродной реакции.)

Определение коэффициентов диффузии Zn^{2+} диффракционным микрометодом проводили в условиях, близких к тем, в которых проходил электролиз цинка в KCl и KNO_3. В нижнюю оптическую кювету вносили посторонний электролит, содержащий Zn^{2+}. Концентрация цинка менялась от 2,85 до 4,5 *ммоль/л*. В верхнюю кювету помещали раствор индифферентного электролита такой концентрации, которая обеспечила одинаковую концентрацию одного из ионов, составляющих посторонний электролит, как в нижней, так и в верхней кюветах. Незначительный избыток в верхней части канала другого иона, составляющего индифферентный электролит, не может значительно повлиять на диффузию определяемого иона, так как избыточная концентрация одного из ионов постороннего электролита при данном сечении канала не давала диффракционной картины даже после длительного промежутка времени, вследствие малого изменения показателя преломления (сечение канала 25×2 *мм* по ходу светового луча). Оценка влияния избыточной концентрации одного из ионов, составляющих посторонний электролит, выражается величиной от 0,03 до 0,06% от значения реального *D*.

Расчет коэффициентов диффузии проводился по формуле (12) предыдущей статьи [1]. Опыты для каждого случая проводились дважды. Отклонение значений, полученных в параллельных опытах, не превышало 1,5%.

ДИФФУЗИЯ Zn^{2+} В KCl РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Был поставлен ряд опытов по электролизу растворов цинка в KCl. Результаты определения предельных токов Zn^{2+} и значения его коэффициентов диффузии, вычисленных по уравнению Ганса и др. [2], приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что природа и концентрация постороннего электролита оказывают большое влияние на значение предельного тока цинка. Начиная с 0,05 до 1,0 *М* KCl, наблюдается постепенное возрастание предельного тока Zn^{2+}. В пределах от 1,0 до 1,4 *М* KCl $I_{пред}$ практически остается постоянным. С 1,93 до 3,00 *М* KCl наблюдается постепенное уменьшение предельного тока Zn^{2+}. Начиная с 4,00 *М* KCl, $I_{пред}$ Zn^{2+} возрастает.

Интересно сопоставить полученные различными методами значения коэффициентов диффузии цинка с величинами *D*, вычисленными по теории Онзагера [3]. При диффузии Zn^{2+} в KCl в растворе содержатся три вида ионов. Обозначим Zn^{2+}, K^+ и Cl^- цифрами 1, 2 и 3. Тогда согласно теории Онзагера выражение для коэффициента диффузии иона 1 вида в по-

Таблица 1

Влияние различных концентраций KCl на предельный ток и коэффициент диффузии цинка, 25° C

Концентрация цинка, *ммоль/л*	$\bar{I}_{пред}$, μA	$K = \frac{\bar{I}_{пред}}{Cm^{2/3}t^{1/6}}$ μA *ммоль/л*	$D_{Zn^{2+}} \cdot 10^6$, *см²/сек* по уравнению Ганса [2]
0,05 M; $m = 3{,}58$ *мг/сек*; $t = 2{,}65$ сек.			
1,00	9,25	3,359	6,60
0,70	6,25	3,236	6,20
0,50	4,48	3,255	6,25
		$K_{ср} = 3{,}283$	$D_{ср} = 6{,}35$
0,1 M; $m = 3{,}58$ *мг/сек* $t = 2{,}66$ сек.			
1,00	9,28	3,368	6,66
0,70	6,25	3,241	6,25
0,50	4,64	3,368	6,66
		$K_{ср} = 3{,}326$	$D_{ср} = 6{,}52$
0,28 M; $m = 3{,}61$ *мг/сек*; $t = 2{,}84$ сек.			
1,00	9,25	3,303	6,40
0,70	6,56	3,347	6,66
		$K_{ср} = 3{,}320$	$D_{ср} = 6{,}53$
0,6 M; $m = 3{,}61$ *мг/сек*; $t = 2{,}79$ сек.			
1,00	9,25	3,312	6,71
0,70	6,75	3,452	7,02
0,50	4,75	3,402	6,76
		$K_{ср} = 3{,}389$	$D_{ср} = 6{,}83$
0,7 M; $m = 3{,}61$ *мг/сек*; $t = 2{,}84$ сек.			
0,50	4,80	3,428	6,81

Таблица 1 (*продолжение*)

Концентрация цинка, *ммоль/л*	$\overline{I}_{пред}$, μA	$K = \frac{\overline{I}_{пред}}{Cm^{2/3}t^{1/6}}$ μA *ммоль/л*	$D_{Zn^{2+}}\cdot 10^6$ *см²/сек* по уравнению Ганса [2]
		1,0 *M*; $m = 3{,}61$ *мг/сек*; $t = 3{,}1$ сек.	
1,00	10,50	3,696	7,78
0,70	7,20	3,620	7,56
0,50	5,25	3,696	7,78
		$K_{ср} = 3{,}670$	$D_{ср} = 7{,}70$
		1,4 *M*; $m = 3{,}61$ *мг/сек*; $t = 2{,}5$ сек.	
0,70	7,00	3,648	7,73
0,50	5,00	3,648	7,73
		$K_{ср} = 3{,}648$	$D_{ср} = 7{,}73$
		2,0 *M*; $m = 3{,}61$ *мг/сек*; $t = 2{,}92$ сек.	
0,70	6,88	3,493	7,13
0,50	5,12	3,639	7,67
		$K_{ср} = 3{,}566$	$D_{ср} = 7{,}40$
		4,00 *M*; $m = 3{,}65$ *мг/сек*; $t = 2{,}80$ сек.	
0,70	6,75	3,426	7,62
0,50	4,96	3,525	8,01
		$K_{ср} = 3{,}475$	$D_{ср} = 7{,}81$

ороннем электролите 1 — 1-валентности может быть записано в таком иде:

$$= \frac{RT\lambda_1^0}{|z_1|F^2} - \frac{\lambda_1^0|z_1|F}{3ND_0}\cdot 2{,}694\cdot 10^{16}\sqrt{\frac{4\pi}{D_0RT}}\,[1-\sqrt{d(\omega_1)}\,]\sqrt{c_2|z_2^2|+c_3|z_3^2|}, \quad (1)$$

е $|z_1|$, $|z_2|$ и $|z_3|$ — валентности ионов; c_2 и c_3 — концентрации ионов молях на литр; λ_1^0 — эквивалентная проводимость Zn^{2+} при бесконечном азбавлении; $F = 96\,500$ кулонов; D_0 — диэлектрическая постоянная расворителя; $R = 8{,}314$ вольт-кулонов на градус; $T = 298°$ C; N — число вогадро и $d(\omega_1)$ — функция, выражающаяся следующим образом:

$$d(\omega_1) = \frac{1}{c_2z_2^2 + c_3z_3^2}\left[\frac{c_2|z_2|\chi_2^0}{\chi_2^0/|z_2| + \lambda_1^0/|z_1|} + \frac{c_3|z_3|\lambda_3^0}{\lambda_3^0/|z_3| + \lambda_1^0/|z_1|}\right], \quad (2)$$

где λ_2^0 и λ_3^0 — эквивалентные проводимости K^+ и Cl^- при бесконечном разбавлении.

Так как $c_1 (c_{Zn^{2+}})$ незначительно по сравнению с концентрацией KCl, то, принимая $c_1 \approx 0$ и $c_2 z_2 = c_3 z_3$, получим

$$d(\omega_1) = 0{,}5 |z_1| \left[\frac{\lambda_2^0 |z_2|}{\lambda_2^0 |z_1| + \lambda_1^0 |z_2|} + \frac{\lambda_3^0 |z_3|}{\lambda_3^0 |z_1| + \lambda_1^0 |z_3|)} \right]. \quad (3)$$

Приняв $\lambda_1^0 = 54$; $\lambda_2^0 = 74$; $\lambda_3^0 = 76$ (Ω^{-1} *см*^{2} *экв*$^{-1}$) и подставив соответствующие значения в формулы (1) и (3), получим

$$D_{Zn^{2+}} \cdot 10^6 = 7{,}2 - 2{,}988 \sqrt{c} \quad (4)$$

где c — концентрация KCl в *моль/л*. По формуле (4) рассчитывались коэффициенты диффузии цинка.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов диффузии в KCl, полученных различными методами.

Таблица 2

Коэффициенты диффузии Zn^{2+} в водных растворах KCl при 25°C

Концентр. KCl, *моль/л*	$D_{Zn^{2+}} \cdot 10^6$ в *см²/сек*						
	Диффракц. микрометод [1]	Полярографический метод, по [2]	Полярографический метод, по [4]	Капиллярный метод [5]	Твердые электроды [6]	Вычислено по теории Онзагера [3]	По Нернсту
0,05	6,28	6,35	6,89	7,14	—	6,53	7,2
0,10	6,41	6,52	6,73	7,29	7,4	6,26	7,2
0,28	6,52	6,53	—	7,36	—	5,62	7,2
0,60	6,71	6,83	—	7,51	—	4,89	7,2
0,70	6,76	6,81	—	7,88	—	4,70	7,2
1,00	7,54	7,70	7,23	8,18	—	4,21	7,2
1,40	7,58	7,73	—	8,18	—	3,67	7,2
2,00	7,32	7,40	7,43	9,40	—	—	7,2
3,00	7,41	—	7,69	9,71	—	—	7,2
4,00	7,58	7,81	—	9,51	—	—	7,2

Из таблицы видно, что данные диффракционного микрометода очень близки к полярографическим данным, вычисленным по уравнению Ганса [2]. Отклонения между значениями D составляют около 3%. Коэффициенты диффузии Zn^{2+}, полученные по уравнению Стрелова и Штакельберга, расходятся с значениями диффракционного микрометода не более чем на 9% в 0,05—0,1 *M* KCl и на 4% в интервале 1—3*M* KCl.

Наши данные, данные Ганса и Штакельберга значительно отклоняются от значений D, найденных при помощи неподвижных твердых электродов и капиллярным методом. В разбавленных растворах KCl (до 0,1 *M*) наблюдается удовлетворительное согласие теории Онзагера с D диффракционного и полярографического методов.

Начиная с 0,28 *M* KCl коэффициенты диффузии, вычисленные по уравнению Онзагера, значительно отличаются от экспериментальных данных.

ДИФФУЗИЯ Zn^{2+} В KNO_3 РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Для обнаружения влияния различных концентраций KNO_3 на предельный ток цинка и на значение его коэффициентов диффузии был поставлен ряд опытов по электролизу растворов Zn^{2+} в азотнокислом калии. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что возрастание концентрации KNO_3 приводит к постепенному понижению предельного тока цинка.

Таблица 3

Влияние различных концентраций KNO_3 на предельный ток цинка и его коэффициент диффузии, 25°C

Концентрация цинка, *ммоль/л*	Период капания, *t*, сек.	$\overline{I}_{пред}$, μA	$K = \frac{\overline{I}_{пред}}{Cm^{2/3}t^{1/6}}$ μA/*ммоль/л*	$D_{Zn^{2+}} \cdot 10^6$, *см²/сек* по уравнению Ганса и др.
0,05 *M*, *m* = 3,63 *мг/сек*				
1,00	2,75	10,75	3,847	8,53
0,70	2,56	7,50	3,880	8,64
0,50	2,34	5,28	3,881	8,64
			$K_{ср} = 3,869$	$D_{ср} = 8,60$
0,2 *M*, *m* = 3,63 *мг/сек*				
1,00	2,70	10,50	3,768	8,23
0,70	2,76	7,25	3,709	7,95
0,50	2,76	5,25	3,754	8,12
			$K_{ср} = 3,743$	$D_{ср} = 8,10$
0,5 *M*, *m* = 3,63 *мг/сек*				
1,00	2,70	10,25	3,678	7,84
0,70	2,70	7,25	3,716	8,00
0,50	2,70	5,25	3,768	8,23
			$K_{ср} = 3,721$	$D_{ср} = 8,02$
1 *M*, *m* = 3,63 *мг/сек*				
1,00	2,70	9,75	3,498	7,02
0,70	2,67	7,00	3,596	7,45
0,50	2,70	5,00	3,588	7,51
			$K_{ср} = 3,561$	$D_{ср} = 7,32$
1,5 *M*, *m* = 3,63 *мг/сек*				
1,00	2,69	9,50	3,409	6,85
0,70	2,61	6,72	3,465	7,18
0,50	2,45	4,80	3,503	7,35
			$K_{ср} = 3,459$	$D_{ср} = 7,12$

Таблица 3 (*продолжение*)

Концентрация цинка, *ммоль/л*	Период капания, *t*, сек.	$\overline{I}_{пред}$, μA	$K = \frac{\overline{I}_{пред}}{Cm^{2/3} t^{1/6}}$ μA, *ммоль/л*	$D_{Zn^{2+}} \cdot 10^6$, *см²/сек* по уравнению Ганса и др.
2,0 *M*, $m = 3,63$ *мг/сек*				
1,00	3,00	9,48	3,343	6,50
0,70	2,70	6,50	3,332	6,45
0,50	2,70	4,50	3,232	6,20
			$K_{ср} = 3,302$	$D_{ср} = 6,38$
2,5 *M*, $m = 3,63$ *мг/сек*				
1,00	2,60	8,75	3,160	5,91
0,70	2,63	6,25	3,206	6,05
0,50	2,80	4,50	3,216	6,05
			$K_{ср} = 3,192$	$D_{ср} = 6,00$

Подставив в формулы (1) и (3) значения эквивалентной проводимости ионов Zn^{2+}, K^+ и NO_3^- при бесконечном разбавлении [$\lambda_1^0 = 54$; $\lambda_2^0 = 74$; $\lambda_3^0 = 72\,(\Omega^{-1}$ *см*^{2} *экв*$^{-1}$)] и сделав те же допущения, что и прежде, получим, что

$$D_{Zn^{2+}} \cdot 10^6 = 7{,}2 - 3{,}057\sqrt{c}\,. \qquad (5)$$

По формуле (5) рассчитывались коэффициенты диффузии цинка в растворах KNO_3.

С целью сопоставления в табл. 4 приведены значения $D_{Zn^{2+}}$, полученные различными методами.

Таблица 4

Коэффициент диффузии Zn^{2+} в водных растворах KNO_3 при 25° C

Концентр. KNO_3 *моль/л*	$D_{Zn^{2+}} \cdot 10^6$, *см²/сек*: Дифракц. микромет., по [1]	Полярографический метод, по [2]	Полярографический метод, по [4]	Капиллярн. метод, по [5]	Вычислено по теории Онзагера [3]	По Нернсту
0,05	8,45	8,60	6,53	6,90	6,52	7,2
0,20	7,86	8,10	—	6,90	5,84	7,2
0,50	7,72	8,02	6,25	7,00	5,04	7,2
1,00	7,18	7,32	6,19	7,30	4,14	7,2
1,50	6,89	7,06	—	7,50	—	7,2
2,00	6,40	6,38	6,23	7,40	—	7,2
2,50	5,92	6,00	—	6,90	—	7,2

Табл. 4 показывает, что данные диффракционного микрометода совпадают (с точностью до 4%) с данными полярографического метода по уравнению Ганса [2] и расходятся с *D* Штакельберга [4] почти от 30 до 18%

интервале от 0,05 до $1M$ KNO_3. Начиная с 1,5 M KNO_3 и выше наблюдает- ı удовлетворительное согласие между данными Штакельберга, Ганса и ашими. Коэффициенты диффузии Zn^{2+}, полученные капиллярным методом, начительно отличаются от данных диффракционного и полярографического етодов. Значения D, вычисленные по теории Онзагера, значительно отклоняются от экспериментальных данных, за исключением одного случая, огда $D_{Zn^{2+}}$ в 0,05 M KNO_3 по Штакельбергу совпало с коэффициентом иффузии, вычисленным по теории.

ВЫВОДЫ

1. Получен ряд значений коэффициентов диффузии Zn^{2+} в растворах KCl KNO_3 различной концентрации. Эти значения сопоставлены с величинами ', рассчитанными по формуле Ганса, Стрелова и Штакельберга, а также D, найденными капиллярным методом.

2. Вычисленные значения $D_{Zn^{2+}}$ при помощи уравнения Ганса и др. хоошо согласуются с данными диффракционного микрометода и расходятı с коэффициентами диффузии по формуле Стрелова и Штакельберга на —9% в растворах KCl и на 18—30% в растворах KNO_3.

3. Коэффициенты диффузии Zn^{2+}, полученные капиллярным методом, начительно отличаются от данных диффракционного и полярографичекого методов.

4. Значения D, вычисленные по теории Онзагера, значительно отклоняются от экспериментальных данных, за исключением трех случаев, в оторых коэффициент диффузии цинка совпал с величинами диффракционого и полярографического методов в разбавленных растворах KCl (до ,1 M) и Штакельберга в 0,05 M KNO_3.

Академия наук СССР
нститут геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Поступила
22.II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, 26, 224, 1952; 28; 1417, 1954.
2. W. Hans, W. Henneu. E. Meuerer, Zs. Elektrochemie, 58, 836, 1954.
3. J. Onsager, Ann. New. York Acad. Sci., 46, 5, 241, 1945.
4. M. V. Stackelberg, M. Pilgram, V. Toome, Zs. Elektrochem., 57, 342, 1953.
5. Jui H. Wang, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 1528, 1584, 1954.
6. Е. М. Скобец, Н. С. Кавецкий, Журн. физ. химии, 24, 1486, 1950.

DIFFUSION OF ELECTROLYTES AND THE POLAROGRAPHIC METHOD. THE COEFFICIENTS OF DIFFUSION OF Zn^{2+} IN AQUEOUS SOLUTIONS OF VARIOUS CONCENTRATIONS OF KCl AND KNO_3

Ya. P. Gokhshtein *(Moscow)*

Summary

The coefficients of diffusion of Zn^{2+} in KCl and KNO_3 solutions of varying concenrations have been determined by a polarographic and a micro diffraction method and he results have been compared with those obtained by other methods.

The values of D_{Zn^+} calculated according to the Hans equation are in good agreement vith data from the micro diffusion method and deviate somewhat from the coefficients btained according to the Strehlow and Stackelberg formula.

The D values of the capillary method differ considerably from those obtained by the iffraction and polarographic methods.

In dilute solutions (up to 0. $1M$ KCl and 0.05 M KNO_3) satisfactory agreement is bserved of Onsager's theory with the values of D obtained by the diffraction and polarographic methods. Beginning with 0.2 M KCl and KNO_3 there is considerable disagreement etween the values calculated according to Onsager's equation and those obtained experimentally.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРГОНА И АРГОНО-АЗОТНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. П. Ишкин, И. А. Роговая

Создание аргонных установок большой производительности, в связи с возрастающим применением аргона в промышленности, требует данных по термодинамическим свойствам аргона и аргоно-азотных смесей в области температур от +25 до —186° С и давлений до 200 *ата*. Из термодинамических свойств аргона в значительном интервале температур и давлений исследовались удельный объем и адиабатный дроссельэффект.

Измерение удельного объема при температуре ниже нуля было проведено Кроммелином и Оннесом [1] (при давлениях до 60 *атм* и температурах до —150° С) и Хольборном, Шульце и Отто [2] (при давлениях до 100 *атм* и температурах до —100° С). Результаты этих двух работ имеют между собой большие расхождения, и точность их недостаточна для вычисления калорических свойств. Адиабатный дроссельэффект аргона был измерен Роэбуком при давлениях до 200 *атм* и температурах до —150° С. Как показали исследования, данные Роэбука для азота и воздуха не точны в области низких давлений [3]; поскольку определение дроссельэффекта аргона проводилось им на той же установке, то его значения для аргона являются, вероятно, также неточными.

Свойства аргоно-азотных смесей вообще не исследовались. В настоящей статье приводятся результаты экспериментального определения термодинамических свойств аргона и аргоно-азотных смесей, а также построение диаграммы состояния аргона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования термодинамических свойств аргона и аргоно-азотных смесей принят метод измерения изотермического дроссельэффекта, подробно описанный в литературе [4, 5].

При измерении изотермического дроссельэффекта газ пропускается через дроссельное устройство, установленное в калориметре. Охладившийся при этом газ подогревается до первоначальной температуры электроподогревателем. В процессе опыта производятся контроль изотермичности потока и измерение скорости газа, количества подведенного тепла и разности давлений.

Благодаря отсутствию разности температур в калориметре почти полностью устраняется теплоприток к дросселированному газу, в результате чего можно при значительно меньшем расходе газа и меньших размерах прибора получить более высокую точность, чем в других методах. При низких давлениях (до 10 *атм*) применялся, кроме описанного М. Г. Каганером [4] калориметра с дроссельным вентилем, калориметр с дроссельным устройством в виде капилляра с непосредственным подогревом в процессе дросселирования. Использованная установка позволила определить величину изотермического дроссельэффекта с точностью 1÷2%.

Изотермический дроссельэффект аргона. Изотермический дроссельэффект измерен для аргона чистотой 99,9—99,6% в области температур от +25 до —140° и давлений до 50 *ат*.

Получены опытные точки для изотерм 24, 0,—25, —75, —100, —1[illegible] и — 140° С.

В табл. 1 даны экспериментальные значения изотермического дроссельэффекта аргона, в табл. 2 — значения дроссельэффекта для давлений через каждые пять атмосфер.

Опытные значения сопоставлены с данными Роэбука по адиабатному дроссельэффекту при атмосферном давлении [3] с использованием теплоемкости аргона по данным Хойзе [6]. Результаты измерений Роэбука для всех температур ниже полученн[illegible]

Таблица 1

Экспериментальные значения изотермического дроссельэффекта аргона

Температура, °C	Давление среднее, *ата*	Изотермич. дроссельэффект, *кал/моль·ата*	Температура, °C	Давление среднее, *ата*	Изотермич. дроссельэффект *кал/моль·ата*
+25,93	2,61	2,08	— 49,90	13,77	3,22
+25,85	2,64	2,04	— 49,90	20,50	3,28
+24,07	4,39	2,01	— 49,85	23,91	3,21
+24,114	7,95	2,05	— 49,85	36,11	3,24
+24,07	11,67	1,96	— 49,85	45,92	3,29
+24,09	18,70	1,91	— 49,93	47,79	3,29
+24,114	18,76	1,92	— 74,82	11,67	3,92
+24,09	31,20	1,87	— 74,79	15,24	4,05
+24,114	41,60	1,83	— 74,82	28,06	4,15
0,0	2,50	2,30	— 74,79	44,44	4,48
0,0	2,50	2,27	— 74,82	47,26	4,51
0,0	24,12	2,26	— 99,75	8,62	5,18
0,0	29,58	2,23	— 99,90	16,40	5,49
+0,25	40,58	2,18	— 99,84	24,27	6,09
+0,25	40,58	2,18	— 99,84	40,50	7,37
0,0	45,38	2,21	— 99,75	47,34	8,23
—24,79	8,92	2,58	—119,84	8,13	6,60
—25,05	9,54	2,66	—119,78	9,63	6,54
—24,91	13,08	2,58	—119,78	20,14	8,02
—24,86	17,03	2,63	—119,84	34,10	11,37
—24,91	26,74	2,61	—119,78	39,20	12,76
—24,86	30,05	2,65	—119,78	41,92	14,82
—24,79	32,18	2,69	—139,71	2,51	8,02
—24,91	41,59	2,71	—139,69	3,66	8,19
—24,86	45,51	2,62	—139,68	8,32	9,03
—50,03	2,60	3,17	—139,85	9,51	9,37
—49,90	8,48	3,20	—139,69	15,23	11,27

Таблица 2

Изотермический дроссельэффект аргона в зависимости от давления при различных температурах

Давление, *ата*	Изотермический дроссельэффект, *кал/моль·ата*							
	+24° C	0° C	—25° C	—50° C	—75° C	—100° C	—120° C	—140° C
1	1,991	2,291	2,623	3,148	3,840	4,80	5,96	7,93
5	1,980	2,285	2,630	3,165	3,884	4,96	6,25	8,40
10	1,963	2,276	2,637	3,181	3,946	5,18	6,72	9,47
15	1,944	2,267	2,643	3,197	4,009	5,45	7,31	11,13
20	1,924	2,258	2,650	3,212	4,074	5,74	8,04	—
25	1,902	2,249	2,656	3,227	4,146	6,08	8,95	—
30	1,879	2,239	2,661	3,240	4,223	6,46	10,16	—
35	1,854	2,229	2,666	3,253	4,301	6,88	11,68	—
40	1,828	2,218	2,670	3,265	4,389	7,37	13,70	—
45	1,801	2,208	2,672	3,275	4,483	7,93	—	—
50	1,770	2,198	2,673	3,284	4,585	8,55	—	—

в настоящем исследовании, причем разница возрастает с понижением температуры и достигает 15% при температуре —140° C. Большая величина ошибки в области низких температур и низких давлений в опытах Роэбука вызвана значительным теплопритоком к выходящему газу при измерении интегрального эффекта.

При температурах выше 0° C удельный объем аргона измерен Михельсом с точностью, позволившей ему вычислить значения адиабатного дроссельэффекта и теплоемкости [7].

В табл. 3 приведены экспериментальные величины изотермического дроссельэффекта при давлениях 1 и 50 *ата* и температурах +25 и °0 С, а также значения, полученные из данных Михельса [7] и Роэбука [3].

Таблица 3

Значения изотермического дроссельэффекта аргона при давлении 1 и 50 *ата*

	p = 1 ата		p = 50 ата	
	+25°C	0°C	+25°C	0°C
Экспериментальные данные	1,92	2,29	1,77	2,14
Данные [7]	1,96	2,29	1,84	2,16
Расхождение в %	+2,1	0	+3,9	+0,9
Данные [3]	1,79	2,08	1,72	2,06
Расхождение в %	—6,8	—9,2	—2,8	—3,7

Сопоставление показывает, что величины, вычисленные Михельсом для этой области, хорошо согласуются с нашими измерениями, а данные Роэбука заметно отличаются как от значений Михельса, так и от экспериментальных.

Изотермический дроссельэффект аргоно-азотных смесей. Для исследования дроссельэффекта смесей приготавливались смеси аргона и азота различных составов. Анализ смесей производился при помощи газовых электромагнитных весов с точностью 0,1%.

Таблица 4

Экспериментальные значения изотермического дроссельэффекта аргоно-азотных смесей

Температура, °C	Давление, *ата*	Молекулярное содерж. аргона, %	Изотерм. дроссельэффект, *кал/моль·ата*	Температура, °C	Давление, *ата*	Молекулярное содерж. аргона, %	Изотерм. дроссельэффект, *кал/моль·ата*
+26	2,64	27,5	1,82	—100	40,58	71,5	6,41
+26	2,64	31,5	1,86	—120	28,50	28,0	7,58
+26	2,64	71,2	2,06	—120	28,50	28,0	7,62
+26	2,64	80,0	2,08	—120	28,58	31,5	7,79
0	2,64	27,5	2,03	—120	28,50	54,4	8,38
0	2,64	27,5	2,02	—120	28,50	54,4	8,43
0	2,64	80,0	2,26	—120	28,50	71,2	8,85
0	2,64	80,0	2,24	—120	28,50	77,4	9,06
0	40,58	18,0	1,88	—120	40,50	31,5	9,66
0	40,58	18,0	1,87	—120	40,50	71,2	12,04
0	40,58	71,5	2,15	—140	9,53	28,0	8,75
0	40,58	71,5	2,12	—140	9,44	31,5	8,64
—50	2,64	27,5	2,93	—140	9,50	54,4	8,95
—50	2,64	80,0	3,14	—140	9,53	71,2	9,26
—50	47,80	18,0	2,79	—140	9,50	77,4	9,37
—50	47,80	71,5	3,11	—140	17,48	31,5	10,65
—100	40,58	18,0	5,43	—140	17,48	71,2	11,66

Изменение изотермического дроссельэффекта в зависимости от состава для аргоно-азотных смесей исследовано при температурах от +26 до —140° С и давлениях от 2,6 до 48 *ата*.

Результаты опытов представлены в табл. 4 и на рис. 1—3. На рисунках видно, что при низком давлении дроссельэффект смесей больше, чем

значения, вычисленные для соответствующего состава по аддитивности во всей исследованной области температуры. По мере повышения давления и понижения температуры кривая зависимости дроссельэффекта смеси

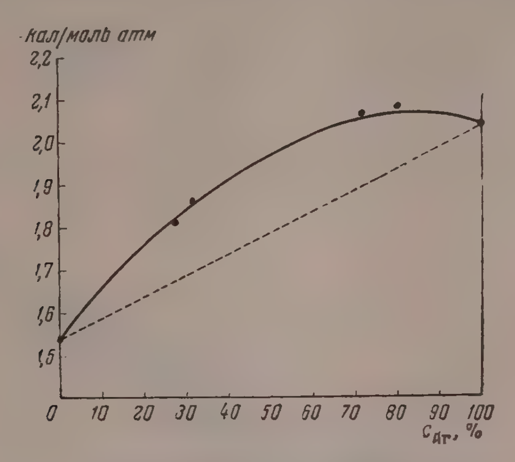


Рис. 1. Изотермический дроссельэффект аргоно-азотной смеси в зависимости от состава при температуре + 26° С и давлении 2,6 *ата*

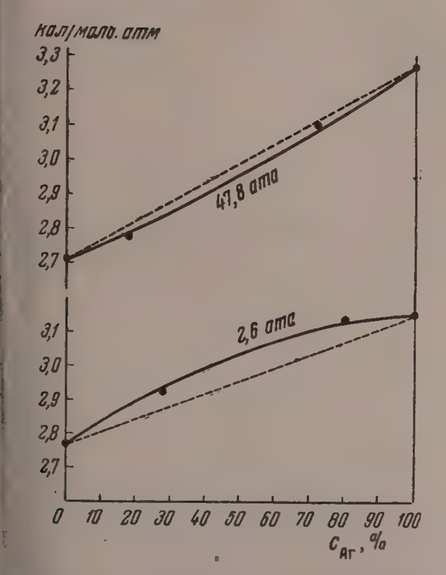


Рис. 2. Изотермический дроссельэффект аргоно-азотной смеси в зависимости от состава при температуре — 50 °С и давлениях 2,6 и 47,8 *ата*

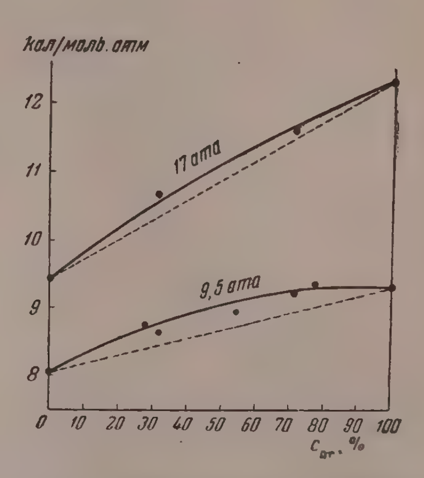


Рис. 3. Изотермический дроссельэффект аргоно-азотной смеси в зависимости от состава при температуре — —140° С и давлениях 9,5 и 17,5 *ата*

от состава становится менее выпуклой, приближаясь к аддитивной прямой, а затем переходит в вогнутую. Давление, при котором кривая совпадает с аддитивной прямой, уменьшается с понижением температуры.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ АРГОНА

Полученные экспериментальные данные по изотермическому дроссель-эффекту аргона использованы для вычисления термодинамических свойств аргона и построения диаграмм состояния в координатах энтальпия — температура, температура — энтропия, коэффициент сжимаемости — температура, коэффициент сжимаемости — давление.

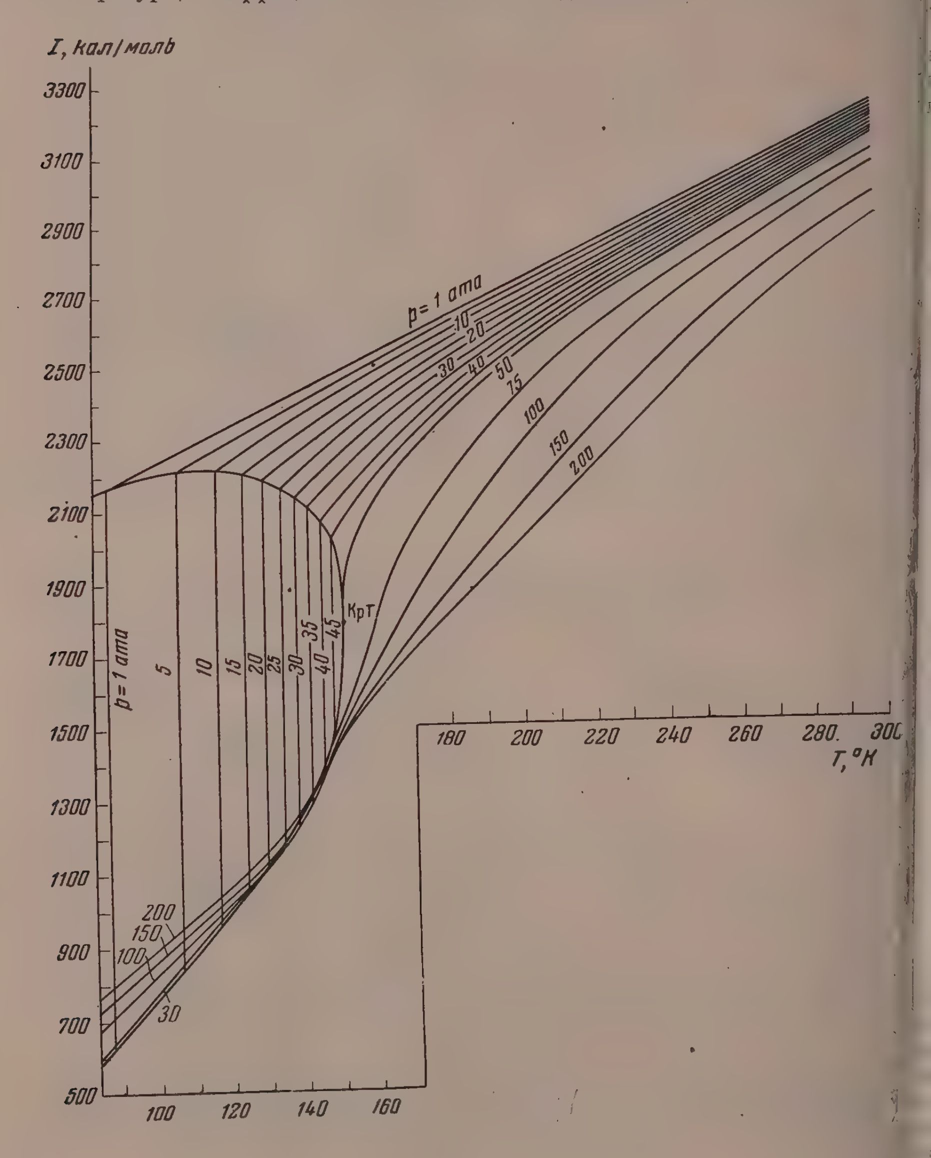


Рис. 4. Диаграмма *I—T* для аргона

Диаграмма *I — T*. Изменение энтальпии в зависимости от давления при постоянной температуре определяется из опытных значений изотермического дроссельэффекта графическим интегрирование

по уравнению:

$$I = I_0 + \int_0^p \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T dp. \qquad (1)$$

В этом уравнении I_0 представляет собой энтальпию аргона при нулевом давлении и вычисляется по изобарной теплоемкости при бесконечно малом давлении.

Пограничная кривая насыщенного пара построена путем экстраполяции изобар до соответствующих температур насыщения, взятых по последним измерениям [8]. Энтальпия насыщенной жидкости вычислена по имеющимся данным теплоемкости насыщенной жидкости и по теплоте испарения.

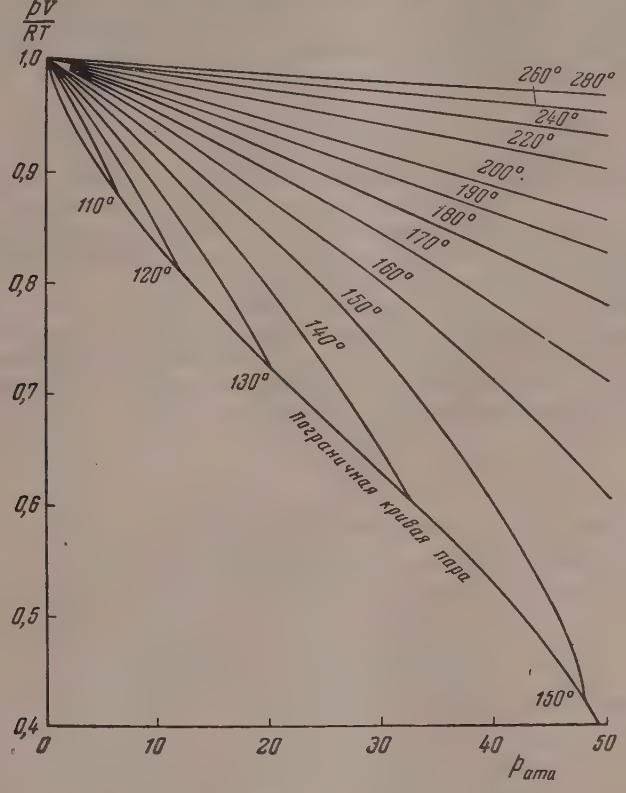


Рис. 5. Диграмма pV/RT — p для аргона

Энтальпия жидкого аргона наносилась по данным Роэбука для интегрального эффекта дросселирования от соответствующих давлений до 30 *атм*; изменение энтальпии при 30 *ата* вычислено при помощи теоремы соответственных состояний из данных Э. Э. Шпильрайна по теплоемкости жидкого кислорода [9]. Изобары в области давлений выше 50 *ата* построены также по данным Роэбука [3].

Использование значений Роэбука при высоких давлениях не приводит к большой ошибке. Сопоставление значений адиабатного дроссельэффекта Роэбука [3] и Михельса [7] показывает, что ошибка в данных Роэбука уменьшается с ростом давления.

Точность значений энтальпии на построенной диаграмме составляет примерно 0,3% в области до 50 *ата* и 1÷1,5% в области высокого давления.

Наклон изобар на диаграмме $I - T$ в области газа, выражающий изобарную теплоемкость, значительно меньше, чем на диаграммах азота, воздуха и других двухатомных газов, так как теплоемкость аргона примерно в 1,5 раза меньше теплоемкости двухатомных газов.

Диаграмма $T - S$. Изотермическая зависимость энтропии от давления находится интегрированием термодинамического тождества:

$$S_1 = S_0 + \frac{1}{T}\int_1^p \left[\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T - v\right] dp. \qquad (2)$$

По этому уравнению вычислена энтропия при температуре 0° С для давлений до 200 *ата*. Значения удельных объемов и изотермического дроссельэффекта при давлении выше 50 *ата* взяты по данным Михельса [7]. Изобарная зависимость энтропии от температуры выражается уравнением:

$$S = S_1 + \int_{I_1} \frac{dI}{T}; \qquad (3)$$

где S_1 и I_1 — энтропия и энтальпия при температуре 0° С и данном давлении.

Расчеты проведены для температур от 300° К до пограничной кривой пара, а также в области жидкости. Пограничная кривая жидкости вычислена по теплоемкости насыщенной жидкости.

Вследствие того что изменения энтропии при постоянном давлении, точность значений которых равна точности величин энтальпии, не превышает 50% абсолютной величины энтропии, энтропия вычисляется с точностью, вдвое большей чем энтальпия. Изобары на диаграмме $T - S$, имеющие угловой коэффициент, равный

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{c_p},$$

для аргона идут круче, чем для двухатомных газов.

Диаграмма $\frac{pV}{RT} - p$. При вычислении удельного объема используется известное уравнение изотермического дроссельэффекта:

$$\delta = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = T^2\left[\frac{\partial (V/T)}{\partial T}\right]_p, \qquad (4)$$

интегрирование которого дает

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} - \int_{T_0}^{T} \delta d\left(\frac{1}{T}\right).$$

Значения удельного объема v_0 при температуре 0° С и различных давлениях взяты по данным Михельса [7]. Для определения сжимаемости pV/RT вычисленные значения v/T умножались на соответствующие для каждой изобары величины p/R. Диаграмма $pV/RT - p$ построена до давления 50 *ата* и температур насыщения. Максимальная ошибка при вычислении удельного объема составляет $0{,}5 \div 1\%$.

Рассчитанные значения удельного объема были сопоставлены с экспериментальными данными Хольборна, Шульце и Отто [2]. В исследованной области расхождение составляет $0{,}2 \div 0{,}5\%$. Максимальное расхождение (при температуре — 100° С и давлении 50 *ата*) не превышает 1,5% причем полученные значения всегда меньше, чем данные Хольборна. Значения удельного объема на пограничной кривой пара были сопоставлены с экспериментальными данными Кроммелина для плотности насыщенного пара [1]. При давлении выше 5 *ата* значения практически совпа

дают, при более низком давлени и данные Кроммелина значительно отличаются от полученных нами вследствие ненадежности данных Кроммелина при низких давлениях, вычисленных по уравнению состояния и не согласующихся между собой.

ВЫВОДЫ

1. Измерен изотермический дроссельэффект аргона в области температур от +24 до —140° C и давлений до 50 *ата*. Полученные значения дроссельэффекта аргона выше данных Роэбука и совпадают с вычисленными Михельсом величинами.

2. Исследована зависимость изотермического дроссельэффекта аргоно-азотных смесей от состава в области температур от +26 до —140° и давлений до 48 *ата*. Опыты показали, что отклонение значений изотермического дроссельэффекта от аддитивных значений положительно при высокой температуре и малом давлении и отрицательно при низкой температуре и высоком давлении.

3. На основании экспериментальных данных по изотермическому дроссельэффекту вычислены термодинамические свойства аргона и построены диаграммы в координатах $I - T$, $T - S$ и $pV/RT - p$, необходимые для технологических расчетов установок получения аргона.

Институт кислородного машиностроения

Поступила 20. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. Crommelin, Communications Leiden Laboratory, Supplement № 60, № 181—192, 1924, № 1186, 1910.
2. L. Holborn, J. Otto, Zs. f. Phys., **30**, 320, 1924.
3. J. R. Roebuck, H. Osterberg, Phys. Rev., **46**, 785, 1934.
4. М. Г. Каганер, Кандидатская диссертация, ВНИИ кислородного машиностроения, Москва, 1953.
5. A. Eucken, K. Clusius a. W. Berger, Zs. techn. Phys., **13**, 267, 1932; **15**, 369, 1934.
6. W. Heuse, Ann. d. Phys., **59**, 86, 1919.
7. A. Michels, R. C. Lunbeck a. J. G. Rolkers, App. Sci. Res., A. **2**, 345, 1951.
8. M. Clark, F. Din a. J. Robb, Physica, **17**, 876, 1951.
9. Э. Э. Шпильрайн, Кандидатская диссертация, МЭИ, Москва, 1951.

THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ARGON AND OF ARGON-NITROGEN MIXTURES AT LOW TEMPERATURES

***I. P. Ishkin* and *I. A. Rogovaya* (*Moscow*)**

Summary

This report presents the results of an experimental study on the thermodynamic properties of argon and argon-nitrogen mixtures, as well as thermodynamic diagrams for argon.

The constant temperature coefficient of throttling, of argon has been measured for temperatures ranging from +24 to—140° C and pressures up to 50 *atm*. The values obtained are greater than Roebuck's, being close to those computed by Michels.

The change of the constant temperature coefficient of throttling of argon-nitrogen mixtures with composition has been studied over the temperature range of +26° to —140° C and pressures up to 48 *atm*.

The experiments have disclosed a positive deviation from the additive for constant temperature coefficient values at temperatures above 0° C and low pressures and a negative one for temperatures below 0° C and high pressures.

On the basis of the experimental data the thermodynamic properties of argon have been determined and diagrams have been plotted for enthalpy vs. temperature, compressibility coefficient vs. pressure and compressibility coefficient vs. temperature.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ

III. СИСТЕМА Cd — Hg

Н. Н. Грацианский и М. Л. Каплан

По теории Таммана образование границ коррозионной стойкости возможно при отсутствии диффузии атомов в твердых растворах, благодаря чему быстро обедняется внешний атомный слой твердого раствора неблагородной составной частью, что, в свою очередь, обусловливает образование антикоррозионного защитного барьера.

Экспериментальная проверка этой теории была осуществлена Тамманом и Мараисом [1] при исследовании потенциалов кадмиевых амальгам в зависимости от температуры. Согласно их данным, при достаточно низких температурах, при которых практически отсутствует диффузия атомов металлов в их твердых растворах, кривая состав — потенциалы существенно отличается от кривой, полученной в таких же координатах, для твердых растворов, обладающих значительной скоростью диффузии. В их работе измерения потенциалов в цепи $CdHg \mid CdJ_2 \mid Hg$, было произведено в 10% CdJ_2 в абсолютном этиловом спирте при +10, —80 и —110° С. При +10 и —80° С равновесие между твердым раствором и электролитом устанавливалось быстро. При —110° С у твердых металлов, содержащих меньше 50,0 ат. % кадмия, обнаруживается потенциал ртути, при содержании в твердом растворе кадмия больше 50,0 ат. % обнаруживается потенциал кадмия.

В работе по выяснению влияния внутренней диффузии на химическую стойкость бинарных твердых растворов В. В. Скорчеллетти [2] подтвердил гипотезу Таммана. Для этого были произведены коррозионные испытания Pb — Hg сплавов в уксусной кислоте при 20, 13 и 0° С; он делает вывод, что отсутствие диффузии является непременным условием для проявления границ коррозионной стойкости.

На основании наших предыдущих исследований этот вопрос нельзя рассматривать как вполне бесспорный.

Мы экспериментально проверили в различных растворах коррозионную стойкость твердых растворов Cd — Hg с целью выяснения возможности образования границ коррозионной стойкости.

Многие исследователи изучали диаграмму состояния сплавов кадмия с ртутью. Однако все ранние работы привели к очень противоречивым результатам. Так, еще Круквит [3] указывал на соединение Cd_2Hg_5, Бахметьев [4] — на соединения Hg_3Cd и Hg_4Cd, Шуман [5] пришел к выводу о существовании соединений $HgCd$, Hg_2Cd, Hg_5Cd_2. Керп и Бетгер [6] приводили данные о соединении Cd_2Hg_7. Во многих работах называются соединения Cd_8Hg, Cd_2Hg, Cd_4Hg_5, $CdHg_5$, $CdHg_{12}$.

Однако ряд других работ не подтверждает наличия какого-нибудь из этих соединений.

Мацотто [7] пришел к выводу, что во время затвердевания кадмиевых амальгам температура падает постепенно и выше +20° С нет определенной точки затвердевания. Обстоятельные работы Пушина [8], Биля [9], Меля и Баррета [10] подтвердили выводы Мацотто об образовании в системе Cd — Hg ряда твердых растворов.

Данные Биля [9] показывают, что кадмий и ртуть в жидком состоянии смешиваются во всех соотношениях. При остывании эти смеси начинают кристаллизоваться соответственно содержанию кадмия от —38,8 до +320,8° С. Они образуют два ряда — первый ряд от 0 до 65 ат. % Cd, от —38,8 до 188° С и второй ряд от 65 до 100 ат. % Cd и от температуры 188 до 320,8° С. Н. А. Пушин, совершенно независимо от Биля, таким же методом пришел к аналогичным выводам. Таким образом была определена полная кривая ликвидуса с перегибом при 50,5 вес. % Hg и температуре 188° С, обусловленным перитектическим равновесием. Целый ряд авторов нашли второй перегиб на кривой ликвидуса при 99,3 вес. % Hg и 34° С, обусловленный также перитектическим равновесием. Кривая солидуса α и β твердых растворов была установлена также Билем. Он показал, что из жидких амальгам первого ряда выделяются твердые растворы типа ртути с содержанием Cd 0—75 ат. %, из жидких амальгам второго ряда — твердые растворы типа кадмия с содержанием Cd 77—100 ат. %. От 75 до 77 ат. % Cd эти два ряда имеют разрыв. При понижении температуры границы гетерогенной области расширяются.

Микроскопически кадмиевые амальгамы впервые изучались Н. А. Пушиным [8], который нашел, что по кристаллизации их нужно разделить на две группе, рез

личающиеся друг от друга. К одной группе относятся сплавы, где Cd больше 63 ат. %, другой, — где Cd меньше 63 ат. %. Первая группа представляет собой твердый раствор ртути в кадмии, вторая — твердый раствор кадмия в ртути. 63 ат. % Cd отвечают приблизительно границе β-фазы.

Из данных Таммана и Мансури [11] следует, что в интервале между 29 и 50 вес. % g сплавы состоят из двух родов кристаллов, т. е. являются двухфазными, и эти оба да кристаллов имеют разную твердость.

Тамман и Мансури наблюдали установление равновесия при комнатной темпераре в течение 24 час., что указывает на большую скорость диффузии атомов в кадмиеых амальгамах. Измерения твердости этих амальгам показали, что через 24 часа сле их отливки величины твердости не изменяются.

Изучая рентгенографически сплавы кадмия с ртутью с содержанием Hg около ,51 и 64%, Симмсон [12] установил, что сплав, имеющий 28% Hg, имеет решетку Cd, ва других (51 и 64% Hg) — иную решетку. Из работы Меля [13], проделавшего рентнографический анализ сплавов с содержанием Hg от 10 до 77%, следует, что в сплах с 10—40% Hg обнаруживается решетка Cd, т. е. эти сплавы — твердые растворы g в Cd. Вопрос о том, какая решетка у β-фазы, Мель оставляет открытым.

Результаты, полученные авторами этих работ независимо друг от друга и разными тодами, приводят к выводу, что система Cd — Hg образует ряд твердых растворов.

О коррозионной стойкости сплавов Cd — Hg, кроме указанных выше работ, нам удалось найти в литературе других материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы кадмия с ртутью готовились нами в стеклянном сосуде с боковым цилинрическим отростком. Для предохранения металлов от окисления в сосуд пропускали стый аргон. После расплавления металлы тщательно перемешивались и выливались боковой отросток, где застывали в виде палочки. Палочки сплава отжигались в течеие 7—8 час. при температуре на 30—35° С ниже температуры плавления данного сплава. Для получения сплавов брался Cd, спектльный анализ которого показывал присутствие лько следов меди и свинца и ртути после тщательной очистки и трехкратной дистилляции.

Таким образом были приготовлены лавы следующего состава:

70,0 ат. % Hg и 30,0 ат. % Cd.
60,0 ат. % Hg и 40,0 ат. % Cd.
50,0 ат. % Hg и 50,0 ат. % Cd.
35,9 ат. % Hg и 64,1 ат. % Cd.
(50 вес. %)
25,0 ат. % Hg и 75,0 ат. % Cd.
15,0 ат. % Hg и 85,0 ат. % Cd.

Исследовались также чистые кадмий ртуть. Сплавы с содержанием ртути ыше 70,0 ат.% при комнатной температуре жидкие, поэтому они не исследовались.

Коррозионная стойкость сплавов d — Hg исследовалась в двух средах — 1*N* растворе HCl и в 3%-ном растворе NaCl и комнатной температуре. В первой среде створение сплавов происходило быстро, во второй — более медленно. Взвешиванием образцов сплавов до и после коррозии мы определяли потерю веса за время коррозионных испытаний.

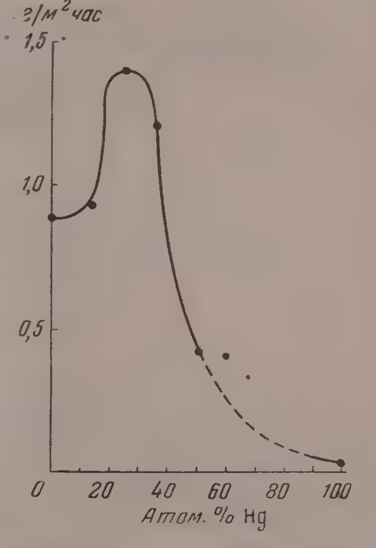


Рис. 1. Зависимость потери веса от состава в 1 *N* HCl

Данные по потере веса в зависимости от состава в 1 *N* HCl изображены рис. 1.

Как видно из приведенных данных, наименее коррозионностойким является сплав, содержащий 25 ат. % Hg. С уменьшением содержания d коррозионная стойкость повышается, причем около 40 ат. % Hg обнаруживается граница коррозионной стойкости. На рис. 2 представлены результаты исследований коррозионной стойкости сплавов Cd — Hg в

3%-ном растворе NaCl. Как видно из рисунка, потеря веса сплава в 3%-ном растворе NaCl гораздо меньше, и кривая располагается без изломов параллельно оси абсцисс.

Наряду с исследованиями потери веса сплавов при действии на них агрессивной среды нами измерялись потенциалы корродирующих сплавов через определенные промежутки времени в процессе испытания. На рис. 3 представлена зависимость потенциалов от времени испытания в 1 N HCl, причем видно, что потенциалы корродирующих сплавов изменяются плавно от своих первоначальных значений в сторону электроположительных значений.

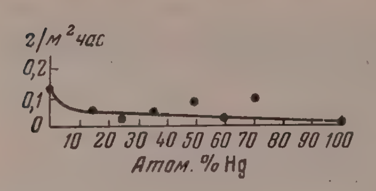


Рис. 2. Зависимость потери веса от состава в 3%-ном растворе NaCl

На рис. 4 представлена зависимость потенциалов от состава сплавов, где видно, что кривая также изменяется плавно без скачков. Из рисунка следует, что при увеличении содержания ртути в сплаве потенциалы изменяются от потенциала кадмия, приближаясь к потенциалу ртути. Зависимость потенциалов коррозии от времени в 3%-ном растворе NaCl изобра-

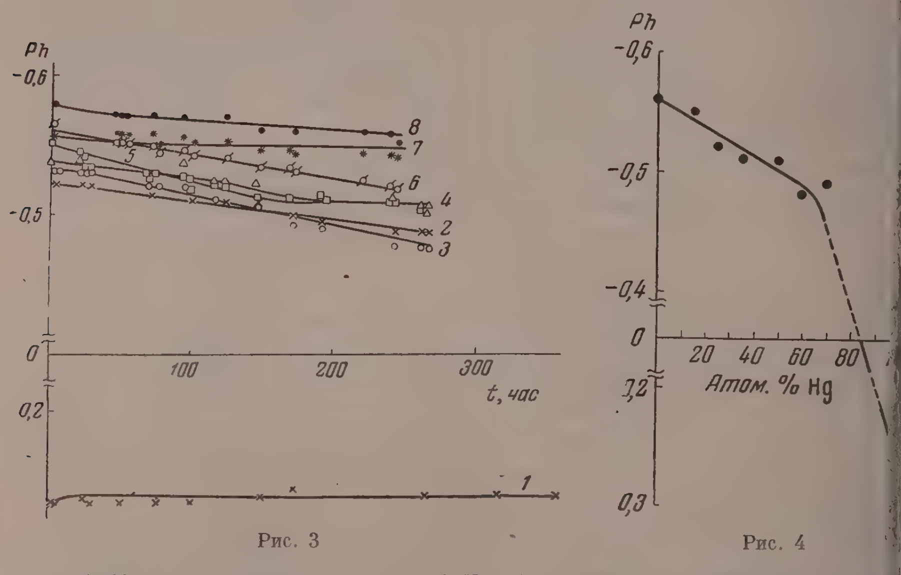


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Кривые потенциал — время в 1 N HCl; *1* — Hg; *2*—сплав 70,0 ат. % Hg и 30 ат. % Cd; *3* — сплав 60,0 ат. % Hg и 40,0 ат. % Cd; *4* — сплав 50,0 ат. % Hg и 50,0 ат. % Cd; *5* — сплав 35,9 ат. % Hg и 64,1 ат. % Cd; *6* — сплав 25, 0 ат. % Hg и 75,0 ат. % Cd; *7* — сплав 15,0 ат.% Hg и 85,0 ат. % Cd; *8*—Cd

Рис. 4. Зависимость установившегося потенциала от состава сплавов в 1 N HCl

жена на рис. 5, из которого следует, что сплавы Cd — Hg имеют потенциалы, близкие к потенциалу чистого Cd. Потенциал ртути отличается не только по величине, но и по знаку.

На рис. 6 приведена зависимость установившихся потенциалов от состава. Из рисунка видно, что установившиеся потенциалы твердых Cd — Hg сплавов близки к потенциалу кадмия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сплавы Cd — Hg в твердых растворах находятся при комнатной температуре до концентрации 75 ат. % ртути. Это дало нам возможность исследовать коррозионную стойкость твердых Cd — Hg сплавов почти во сех их концентрациях.

По данным Таммана и Мансури [11] сплавы Cd — Hg при комнатной емпературе обладают значительной диффузией атомов, почему не может ыть обнаружена граница коррозионной стойкости.

Наши исследования коррозионной стойкости сплавов Cd — Hg в *N* HCl при 20° показали, что у сплавов с содержанием около 40—50 ат.%

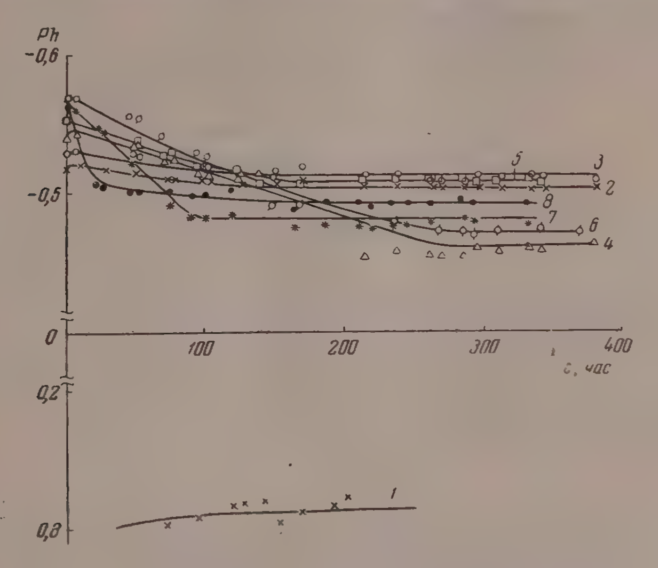


Рис. 5. Кривые потенциал — время в 3%-ном растворе NaCl: *1* — Hg; *2* — сплав 70,0 ат.% Hg и 30,0 ат.% Cd; *3* — сплав 60,0 ат. % Hg и 40,0 ат.% Cd; *4* — сплав 50,0 ат. % Hg и 50,0 ат. % Cd; *5* — сплав 35,9 ат. % Hg и 64,1 ат.% Cd; *6*—сплав 25,0 ат. % Hg и 75,0 ат. % Cd; *7*—сплав 15,0 ат. % Hg и 85,0 ат. % Cd; *8* — Cd

тути наблюдается граница коррозионной стойкости. При тех же условиях в 3%-ном растворе NaCl у Cd — Hg сплавов граница коррозионной тойкости не обнаруживается. Такое явление, вероятнее всего, можно бъяснить различной скоростью растворения сплава и диффузии их атомов в поверхностном слое. Механизм этого процесса можно представить ак. Кадмий как менее стойкий металл в 1 *N* HCl легко переходит в раствор. В то же время, благодаря тепловому движению атомов, затруднено бразование коррозионностойкого слоя из атомов стойкого металла. олько через длительный промежуток времени, когда поверхность стощится в отношении атомов кадмия, что возможно в том случае, когда корость его растворения превышает скорость диффузии из глубинных лоев, образуется защитный поверхностный слой из атомов ртути или плава, богатого атомами ртути.

Таким образом, у сплавов со значительной диффузией атомов в их вердом растворе защитный слой может образоваться при условии, огда скорость растворения выше скорости диффузии их атомов, и весовые оказатели коррозии со временем являются установившейся величиной.

При рассмотрении величин коррозии сплавов Cd—Hg в 3%-ном растворе NaCl видно, что скорость коррозии незначительна — в несколько раз меньше, чем в растворе HCl, и граница корро зионной стойкости не образуется.

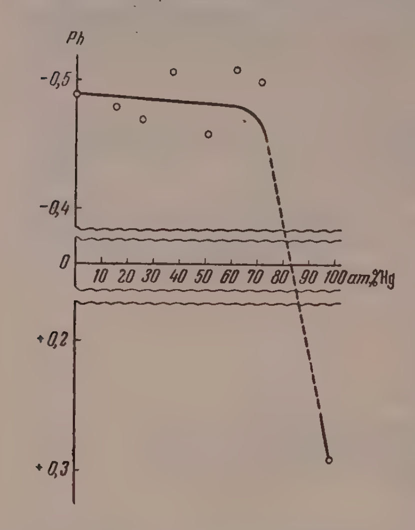


Рис. 6. Зависимость установившегося потенциала от состава сплавов в 3%-ном растворе NaCl

В данном случае, вероятно, скорость диффузии атомов в поверхностном слое сплавов превышает скорость коррозии, поэтому нельзя ожидать образования границы коррозионной стойкости.

Резкий перегиб кривой на диаграмме состав сплава — коррозионная стойкость в сторону понижения коррозионной стойкости для Cd — Hg сплавов в 1 *N* HCl в пределах концентраций ртути в сплаве от 20 до 40% происходит за счет гетерогенности сплава.

При измерении потенциалов корродирующих сплавов резких скачков на кривых состав — потенциалы не обнаружено, так как даже при проявлении границы коррозионной стойкости возможен незначительный переход ионов кадмия в раствор.

В результате следует указать, что установление границы коррозионной стойкости для твердых растворов зависит от возможности и скорости формирования защитного поверхностного слоя на границе металл—раствор.

ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования коррозионной стойкости в 1 *N* HCl и 3% NaCl легкоплавких твердых растворов Cd — Hg, обладающих при комнатной температуре значительной внутренней диффузией атомов.

2. Для Cd — Hg на диаграмме состав сплава — коррозионная стойкость в 1 *N* HCl обнаружена граница коррозионной стойкости, начиная от 40 ат.% Hg, что не согласуется с одним из основных положений теории Таммана.

3. У сплавов со значительной диффузией атомов в их твердых растворах защитный барьер, обусловливающий установление границ коррозионной стойкости, может образоваться при условии, когда скорость растворения превышает скорость диффузии их атомов в сплаве и весовые показатели коррозии со временем являются установившейся величиной. Установление границ коррозионной стойкости твердых растворов зависит о возможности и скорости формирования защитного слоя на границе металл — раствор.

4. В 3%-ном NaCl граница коррозионной стойкости не обнаруживается Потенциалы коррозионных сплавов не дают резких перегибов на криво на диаграмме состав — потенциал.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
22. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Tamman u. C. F. Marais, Z. anorg. allg. Chem., 138, 162, 1924.
2. В. В. Скорчеллетти и А. И. Шультин, Химическое разрушение металлов, ОНТИ, 1938, стр. 90.
3. Crookewitt, Journ. prakt. Chem., 45, 87, 1948 .

4. Бахметьев, ЖРФ-ХО, физ. отд., 25, 1893; 26, 265, 1894.
5. Schumann, Wied. Ann., 43, 1891.
6. Kerp u. Böttger, Zs. anorg. Chem., 25, 1900.
7. Mazotto, Estaratto d. Atti d. Istituto Veneto, 4, ser. 7. 1311. 1527, Refer., Zs. phys. Chem., 13, 572, 1894.
8. N. A. Puschin, Zs. anorg. allg. Chem., 36, 201, 254, 1903.
9. H. C. Biji, Zs. phys. Chem., 41, 641, 1902.
10. R. F. Mehl a. C. S. Barret, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Eng. Inst. Metals, Div. 575, 1930.
11. G. Tamman, Q. A. Mansuri, Zs. anorg. allg. Chem., 132, 65, 1924.
12. C. Simson, Zs. phys. Chem., 109, 195, 1923.
13. R. F. Mehl, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 381, (1928.

A STUDY ON THE RESISTANCE TO CORROSION OF SOLID SOLUTIONS OF METALS

III. THE SYSTEM Cd — Hg

N. N. Gratsianskiĭ and *M. L. Kaplan (Kiev)*

Summary

The resistance to corrosion of low melting solid Cd — Hg solutions, possessing an active internal atomic diffusion at room temperature has been investigated in 1 N HCl and 3% NaCl solutions.

The alloy composition vs. corrosion resistance diagram reveals the existance of a corrosion resistant boundary in 1% HCl beginning with 40% Hg, which is in disagreement with one of the basic principles of Tamman's theory.

No corrosion resistant boundary is apparent in the case of 3% NaCl. The composition vs. potential diagram exhibits no abrupt inflections.

It is suggested that a protective barrier responsible for the corrosion resistant boundary may be formed in solid solutions with active atomic diffusion if the dissolution rate of the alloy exceeds that of the atomic diffusion and in the course of time the corrosion indices assume stationary values.

Hence the formation of a corrosion resistant boundary in solid solutions depends upon the possibility and the rate of formation of a protective layer at the metal-solution interface.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

III. ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА ЭНЕРГИЮ ИОНОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ

Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова

При переходе от бесконечно разбавленного раствора электролита к насыщенному энергия моля ионов в общем случае вначале уменьшается до некоторого минимального значения, а затем возрастает, нередко превышая значение энергии ионов в бесконечно разбавленном растворе. Мерой изменения энергии ионов с изменением концентрации служит коэффициент активности γ^* ($RT \ln \gamma^* = A$).

Общий вид кривой зависимости $\lg \gamma^* = f(\sqrt{\mu})$($\mu$ — ионная сила раствора) представлен на рис. 1 (например, кривая *1*). Уменьшение энергии ионов с увеличением концентрации электролита объясняет теория Дебая — Гюккеля, учитывающая электростатическое взаимодействие иона и ионной атмосферы [1]:

$$\lg \gamma^* = -A\sqrt{\mu} \quad \text{или} \quad \lg \gamma^* = -\frac{A\sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}}, \tag{1}$$

a — среднее расстояние наибольшего сближения ионов, A и B — постоянные, численное значение которых дает теория Дебая и Гюккеля.

При наличии в растворе ионной ассоциации [1, 2] или неполной диссоциации электролита концентрация ионов уменьшается и становится равной αm (α — степень диссоциации). Это ведет к еще более резкому уменьшению энергии ионов, отнесенной к молю взятого электролита ($\alpha < 1$), по сравнению с раствором той же концентрации, но в случае отсутствия ионной ассоциации или неполной диссоциации ($\alpha = 1$):

$$\gamma^*_{\text{эксп}} = \gamma^*_i \alpha \quad \text{и} \quad \lg \gamma^*_{\text{эксп}} = \lg \gamma^*_i + \lg \alpha = -\frac{A\sqrt{\alpha\mu}}{1 + Ba\sqrt{\alpha\mu}} + \lg \alpha. \tag{2}$$

Наличие минимума на кривой $\lg \gamma^* = f(\sqrt{\mu})$, который наблюдается для большинства растворов электролитов в воде [2], для растворов LiCl — в смесях метанола с водой [3], для растворов NaJ — в метаноле [4], этаноле и бутаноле [5], для растворов LiCl, NaCl, KCl, KBr и KJ—в формамиде [6], для растворов KJ — в жидкой SO_2 [7], для растворов NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J и NH_4NO_3 в жидком аммиаке [8], не объясняется и не предсказывается ни электростатическим взаимодействием иона с ионной атмосферой, ни ионной ассоциацией или неполной диссоциацией. Электролиты, для растворов которых наблюдается минимум, сравнительно хорошо растворимы в соответствующих растворителях.

Появление минимума на кривых $\lg \gamma^* = f(\mu)$ объясняется сольватацией ионов. При сольватации часть растворителя связывается в сольватной оболочке иона. В этом случае действительную концентрацию сольватированного электролита m' можно выразить следующим уравнением:

$$m' = \frac{(1000 / M_1)\, m}{(1000/M_1) - nm} = \frac{m}{1 - (M_1 nm/1000)}, \tag{3}$$

где m — моляльность, n — число сольватации электролита, M_1 — молекулярный вес растворителя. Так как $M_1 < 1000$, то $m' > m$. Можно показать, что явление сольватации ведет к увеличению $\lg\gamma^*$ и к появлению минимума на кривой $\lg\gamma^* = f(\sqrt{\mu})$. Экспериментально обычно определяют активность a. Коэффициент активности получают как частное деления активности на моляльность $\gamma^* = a/m$. Так как $m < m'$, то γ^* будет больше того коэффициента активности γ^*, который получился бы при учете действительной концентрации m' $(\gamma^{*\prime} = a/m')$.

В разбавленных растворах увеличение концентрации вследствие сольватации электролита незначительно. Поэтому увеличение коэффициента активности в результате сольватации перекрывается уменьшением коэффициента активности вследствие электростатического взаимодействия иона с ионной атмосферой и ионной ассоциацией (или неполной диссоциацией). Экспериментально полученные коэффициенты активности уменьшаются с ростом концентрации. При некоторой концентрации электролита действие причин, вызывающих увеличение коэффициента активности, становится равным действию причин, вызывающих его уменьшение. При этой концентрации электролита коэффициент активности приобретает минимальное значение. При дальнейшем росте концентрации увеличение коэффициента активности вследствие сольватации обгоняет уменьшение его вследствие взаимодействия иона с ионной атмосферой и ионной ассоциации (или неполной диссоциации). Экспериментально полученные коэффициенты активности в этой области концентраций увеличиваются с ростом концентрации электролита.

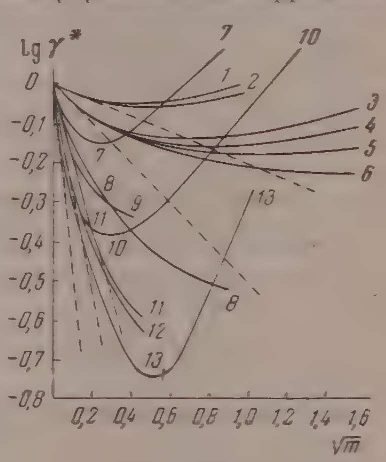
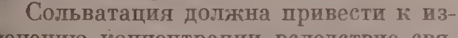


Рис. 1. Коэффициенты активности одно-одновалентных электролитов в неводных растворах (формамид: 1 — NaCl; 2 — KBr; вода: 3 — NaJ; 4 — NaBr; 5 — NaCl; 6 — KBr; метанол: 7 — NaJ; 8 — NaBr; 11 — NaCl; 9 — KBr; этанол: 12 — NaBr; 10 — NaJ; н-бутанол: 13 — NaJ; пунктирные прямые — предельный закон Дебая)



Сольватация должна привести к изменению концентрации вследствие связывания части растворителя в сольватную оболочку ионов и к изменению энергии присоединения молекулы растворителя к иону как при изменении состава сольвата, так и при неизменном его составе с увеличением действительной концентрации ионов.

Влияние сольватации должно сказываться тем сильнее, чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя (при больших значениях D ионная ассоциация проявляется лишь при высоких концентрациях электролита), чем больше молекулярный вес растворителя (так как m' по уравнению (3) сильнее отличается от m при больших значениях M_1) и чем больше концентрация электролита. В случае мало растворимых электролитов концентрация насыщенного раствора часто еще не достигает тех значений, при которых влияние сольватации обгоняет эффект взаимодействия ионов с ионной атмосферой и влияние ионной ассоциации. Поэтому для растворов сравнительно мало растворимых электролитов не наблюдается появление минимума на кривых $\lg\gamma^* = f(\sqrt{\mu})$.

На рис. 1 приведены кривые $\lg\gamma^* = f(\sqrt{m})$ растворов некоторых одно-одновалентных солей в воде и в неводных растворителях. Из рис. 1 видно, что минимум на кривой $\lg\gamma^* = f(\sqrt{m})$ появляется для растворов хорошо растворимых солей. Чем меньше значение диэлектри-

ческой проницаемости растворителя, тем резче проявляется минимум. Это не противоречит теории Дебая и Гюккеля, согласно которой коэффициенты активности тем меньше, чем меньше значение D. Появление минимума в ряду вода — метанол — формамид находится в соответствии с тем рядом, который ожидается из сравнения молекулярных весов растворителей $M_{H_2O} < M_{CH_3OH} < M_{HCONH_2}$:

$$m_{\text{мин}} \text{ в } H_2O > m_{\text{мин}} \text{ в } CH_3OH > m_{\text{мин}} \text{ в } HCONH_2$$

для одного и того же электролита. Однако в ряду спиртов порядок минимумов — обратный ожидаемому: $m_{\text{мин}}$ в н-$C_4H_9OH > m_{\text{мин}}$ в $C_2H_5OH > m_{\text{мин}}$ в CH_3OH для растворов NaJ, хотя $M_{C_4H_9OH} > M_{C_2H_5OH} > M_{CH_3OH}$. Такое расположение минимумов в ряду спиртов, очевидно, объясняется тем, что и взаимодействие иона с ионной атмосферой и ионная ассоциация возрастают от метанола к бутанолу. Сдвиг минимума вызывается тем, что сумма влияний взаимодействия ионов с ионной атмосферой и ионной ассоциации обгоняет влияние сольватации. Вид кривой $\lg\gamma^* = f(\sqrt{m})$ определяется не только физическими, но и химическими свойствами как растворителя, так и растворенного вещества.

Робинсоном и Стоксом [9, 10] выведено уравнение, учитывающее изменение концентрации электролита вследствие сольватации:

$$\lg \gamma^* = -\frac{A\sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}} - \frac{n}{\nu}\lg a_1 - \lg\left[1 - \frac{M_1(n-\nu)m}{1000}\right], \qquad (4)$$

где a_1 — активность растворителя, ν — число ионов, на которые распадается электролит.

Применение уравнения (4) к водным растворам электролитов дало хорошее совпадение с экспериментальными данными в широком интервале концентраций, в отдельных случаях до 4—5 m. В разбавленных растворах уравнение (4) совпадает с уравнением (1), так как второй и третий члены уравнения (4) становятся ничтожно малыми, и ими можно пренебречь. В умеренно концентрированных растворах возрастает роль двух последних членов уравнения (4), особенно второго, который в первом приближении является линейной функцией от концентрации электролита. В этом смысле второй член уравнения (4) аналогичен эмпирическому члену уравнения Дебая — Гюккеля

$$\lg \gamma^* = -\frac{A\sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}} + Cm. \qquad (5)$$

При дальнейшем росте концентрации электролита величина суммы второго и третьего членов в уравнении (4) становится равной по величине первому члену, а затем становится больше последнего. Эта сумма имеет знак, противоположный знаку первого члена, и коэффициенты активности, рассчитанные по уравнению (4), проходят через минимум, совпадая с экспериментальными данными. Параметр n Робинсон и Стокс подбирают эмпирически.

Следует отметить, что уравнение (4) имеет в своей основе уравнение Пуассона, как и уравнение (1). При выводе уравнений (4) и (1) не рассматривается вопрос о химической индивидуальности ионов электролита и молекул растворителя. Уравнение (4) учитывает явления сольватации односторонне — только как явление, приводящее к изменению действительной концентрации электролита, и не учитывает ни влияния электролита на структуру растворителя, ни возможности появления ионных ассоциатов, ни изменения энергии присоединения молекул растворителя к иону с ростом концентрации и т. д. Ввиду выше сказанного уравнени

(4) должно быть применимо для растворов хорошо растворимых электролитов в средах с большим значением диэлектрической проницаемости.

Мы применили уравнение (4) к растворам одно-одновалентных солей в формамиде по данным Е. Н. Васенко [6] ($D = 124{,}23$ при температуре замерзания формамида 2,55° С). При расчетах мы пользовались данными, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Электролит	n	a, Å	Электролит	n	a, Å
LiCl	5,1	6,60	KJ	4,4	4,15
NaCl	4,2	4,00	KNO_3	0	0,71
KCl	3,5	4,00	RbCl	2,5	4,50
KBr	3,8	4,16	CsCl	1,0	4,15

Значения a были получены из экспериментальных данных [11, 12], γ^* — экстраполяцией кривой $(-A\sqrt{m}/\lg\gamma^*) = f(B\sqrt{m})$ на нулевую концентрацию. Значения $\lg a_1$ приведены в работах [6, 11].

Результаты расчета γ^* солей в формамиде по уравнению (4) и сравнение рассчитанных и экспериментальных γ^* приведены в табл. 2. Уравнение (4) применимо для растворов LiCl, NaCl, KCl, KBr, KJ, RbCl и CsCl в формамиде. Поведение растворов KNO_3 в формамиде хорошо описывается уравнением (1) при $a = 0{,}71$, т. е. $n = 0$. Числа сольватации n возрастают с ростом атомного веса и радиуса аниона в ряду KCl $<$ KBr $<$ $<$ KJ и уменьшаются с ростом атомного веса и радиуса катиона в ряду LiCl $>$ NaCl $>$ KCl $>$ RbCl $>$ CsCl.

Таким образом, уравнение (4) применимо для количественных расчетов γ^* растворов электролитов в средах с относительно небольшим молекулярным весом и большими значениями диэлектрической проницаемости.

Мы применили также уравнение (4) для расчетов γ^* в растворах одно-одновалентных солей в ряду спиртов: KBr, NaCl, NaBr и NaJ в метаноле [4] ($D = 31{,}57$); NaBr и NaJ в этаноле ($D = 24{,}30$) и NaJ в н-бутаноле [5] ($D = 17{,}4$). Из всех названных солей лишь NaJ имеет минимум на кривой $\lg\gamma^* = f\sqrt{m}$. NaJ хорошо растворим, а KBr, NaCl и NaBr сравнительно плохо растворимы в спиртах.

Для получения значений $\lg a_1$ мы воспользовались уравнением Дюгема — Гиббса, представленным в виде:

$$\lg a_1 = -\frac{M_1\nu}{2{,}3\cdot 1000}\left(m + \int\limits_1^{\gamma^*}\frac{m}{\gamma^*}\,d\gamma^*\right), \qquad (6)$$

a_1 — активность растворителя.

Интеграл $\int\limits_1^{\gamma^*}\frac{m}{\gamma^*}\,d\gamma^*$ решался графически.

В расчетах использовались два значения n, приведенные в табл. 2: n_1 — сумма чисел сольватации ионов из геометрических соображений; n_2 — сумма чисел сольватации ионов, полученных из данных по подвижности ионов и плотностей растворов [12]. При этом Кордиер [12] предполагает число сольватации иона J′ равным нулю во всех растворителях.

Значение параметра a мы принимали равным 5,4 Å из соображений, приведенных в предыдущей статье [5].

Для сравнения мы рассчитали γ^* по уравнению (1), которое принимает во внимание лишь взаимодействие ионов с ионной атмосферой.

Таблица 2

Коэффициент активности $\lg \gamma^{*}_{\text{эксп}}$ и $\lg \gamma^{*}_{\text{рассч}}$ одно-одновалентных солей в формамиде

m	LiCl		NaCl		KCl		KBr		KJ		RbCl		CsCl		KNO_3	
	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.	эксп.	рассчит.
0,02	—0,026	- 0,022	—0,029	—0,026	—0,029	- 0,027	—0,033	—0,029	—0,032	—0,029	- 0,032	—0,028	—0,035	-0,032	- 0,040	0,039
0,05	—0,032	- 0,029	0,037	—0,040	—0,038	—0,041	—0,045	0,042	—0,044	—0,041	—0,044	—0,040	—0,032	- 0,047	—0,062	—0,064
0,1	—0,032	- 0,031	—0,041	—0,044	—0,042	0,046	—0,054	—0,052	—0,052	—0,050	—0,054	—0,051	—0,067	—0,069	—0,086	—0,086
0,2	0,027	—0,030	—0,044	—0,049	—0,046	—0,053	—0,061	—0,060	—0,052	—0,056	- 0,063	—0,064	—0,083	- 0,081	—0,119	—0,120
0,3	—0,019	—0,020	—0,043	—0,047	—0,048	—0,056	0,061	0,061	—0,052	—0,055	—0,066	—0,067	—0,095	—0,093	—0,162	—0,161
0,4	0,008	—0,007	—0,040	0,048	—0,047	—0,054	—0,058	—0,059	—0,047	—0,051	0,069	—0,068	—0,099	—0,103	- 0,179	- 0,178
0,5	0,004	0,005	- 0,034	—0,037	- 0,047	—0,051	—0,055	—0,056	—0,041	- 0,044			—0,101	- 0,111	0,194	—0,197
0,6	0,017	0,013	- 0,029	—0,030	—0,046	—0,046	—0,048	—0,052	—0,036	—0,037					- 0,207	—0,207
0,7	0,030	0,035	—0,022	—0,022	—0,044	—0,042	—0,045	- 0,046	—0,029	—0,029					0,221	—0,220
0,8	0,044	0,044	—0,015	- 0,012	- 0,041	- 0,037	—0,039	—0,040	—0,021	—0,020					- 0,240	—0,240
0,9															—0,250	—0,249
1,0																

Таблица 3

Растворитель и соль	Метанол				Этанол		н-Бутанол
	KBr	NaCl	NaBr	NaJ	NaBr	NaJ	NaJ
n_1	14	14	14	14	12	12	12
n_2	2,2	3,7	3,2	2,7	3,3	2;53	—

Коэффициенты активности, полученные по уравнению (1), мы будем обозначать γ_1^*, а полученные по уравнению (4) при использовании n_1 — γ_2^* и при использовании n_2 — γ_3^*.

Результаты расчета приведены на рис. 2.

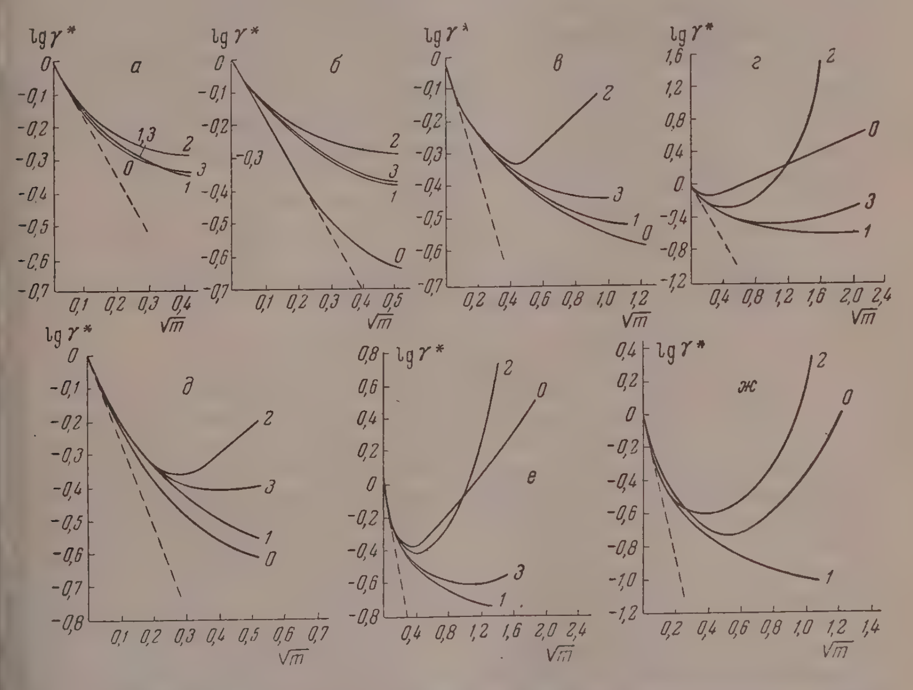


Рис. 2. Сравнение $\gamma^*_{\text{эксп}}$ γ_1^* γ_2^*, и γ^*_4 для растворов одно-одновалентных электролитов в ряду спиртов (сплошные кривые: *0* — экспериментальные значения; *1* — по уравнению (1); *2* — по уравнению (4) при использовании значений n_1; *3* — по уравнению (4) при использовании значений n_2. Растворы в метаноле *а* — KBr; *б* — NaCl; *в* — NaBr; *г* — NaJ; растворы в этаноле, *д* — NaBr; *е* — NaJ; растворы в н-бутаноле; *ж* — NaJ)

Для растворов KBr в метаноле $\gamma_2^* > \gamma^*_{\text{эксп}}$, а γ_1^* и γ_3^* примерно совпадают с $\gamma^*_{\text{эксп}}$. При этом m' незначительно отличается m вследствие сравнительно малой растворимости соли. Сольватация для KBr в метаноле, очевидно, поэтому не играет существенной роли.

Для растворов NaBr в метаноле при каждой концентрации $\gamma_2^* > \gamma_3^* > \gamma_1^* > \gamma^*_{\text{эксп}}$. При этом все рассчитанные коэффициенты активности значительно больше, чем $\gamma^*_{\text{эксп}}$. Это позволяет предположить, что в раство-

рах NaCl в метаноле существенную роль играет ассоциация ионов, так как диэлектрическая проницаемость метанола достаточно низка.

Для растворов NaBr в метаноле учет сольватации приводит к γ_2^* и γ_3^*, которые совпадают с $\gamma^*_{\text{экпс}}$ до $\sqrt{m} < 0{,}3$, а затем становятся большими, чем $\gamma^*_{\text{эксп}}$. При этом кривая $\lg \gamma_2^* = f(\sqrt{m})$ проходит через минимум при $\sqrt{m} = 0{,}45$, в то время как кривая $\lg \gamma^*_{\text{эксп}} = f(\sqrt{m})$ минимума не имеет. γ_1^* лучше совпадают с $\gamma^*_{\text{эксп}}$, однако в растворах, близких к насыщенным, $\gamma_1^* > \gamma^*_{\text{эксп}}$. При этом $\gamma_2^* > \gamma_1^*$. Очевидно, в разбавленных растворах NaBr в метаноле главную роль играет электростатическое взаимодействие ионов по Дебаю, а с ростом концентрации проявляются и ионная ассоциация, и сольватация, сочетаясь так, что в умеренно концентрированных растворах суммарное взаимодействие остается равным электростатическому. Лишь в растворах, близких к насыщенным, все увеличивающийся эффект ассоциации приводит к тому, что γ_1^* и γ_2^* становятся бо̀льшими, чем $\gamma^*_{\text{эксп}}$. Это позволяет предположить, что для растворов NaBr в метаноле, кроме электростатического взаимодействия ионов и сольватации, следует учитывать и ионную ассоциацию, которая в довольно широком пределе концентраций компенсирует эффект сольватации. Если бы ионная ассоциация в растворах NaBr не имела места, то кривая $\lg \gamma^*_{\text{эксп}} = f(\sqrt{m})$ описывалась уравнением (4) во всем интервале концентраций, что не имеет места в действительности.

Еще в большей степени ассоциация проявляется в растворах NaBr в этаноле при $\sqrt{m} > 0{,}1$, где $\gamma_2^* > \gamma_3^* > \gamma_1^* > \gamma^*_{\text{эксп}}$. Это подтверждается тем, что кривая $\lg \gamma_2^* = f(\sqrt{m})$ и даже кривая $\lg \gamma_2^* = f(\sqrt{m})$ при очень малом значении $n_2 = 3{,}3$ проходят через минимум, тогда как кривая $\lg \gamma^*_{\text{эксп}} = f(\sqrt{m})$ минимума не имеет.

Для растворов NaJ во всех трех спиртах кривая $\lg \gamma^*_{\text{эксп}} = f(\sqrt{m})$ имеет минимум. Однако уравнение (4) при использовании как значений n_1, так и значений n_2 дает лишь качественное совпадение рассчитанных коэффициентов активности с экспериментальными. Не совпадает ни положение минимума, ни значение коэффициентов активности в точке минимума рассчитанных кривых $\lg \gamma_2^* = f(\sqrt{m})$ с экспериментальными. Для растворов хорошо растворимой соли NaJ в ряду спиртов недостаточно одновременного учета электростатического взаимодействия ионов и сольватации.

Произведенные расчеты показывают возможность применения уравнения (4), учитывающего одновременно электростатическое взаимодействие ионов по Дебаю и сольватацию ионов для расчета коэффициентов активности растворов электролитов в средах с высоким значением диэлектрической проницаемости (вода, формамид). Однако одновременный учет указанных взаимодействий для растворов электролитов в средах со средним и низким значениями диэлектрической проницаемости уже недостаточен, и в этих случаях уравнение (4) дает лишь качественное совпадение рассчитанных значений коэффициентов акивности с экспериментальными.

ВЫВОДЫ

1. Произведен расчет коэффициентов активности для растворов LiCl, NaCl, KCl, KBr, KJ, KNO_3, RbCl и CsCl в формамиде, KBr, NaCl, NaBr и NaJ в метаноле, NaBr и NaJ в этаноле и NaJ в н-бутаноле по уравнению, учитывающему одновременно электростатическое взаимодействие ионов и сольватацию. Рассчитанные значения коэффициентов активности сравнены с экспериментальными.

2. Одновременный учет электростатического взаимодействия ионов и сольватации дает количественное совпадение рассчитанных значений коэффициентов активности с экспериментальными в случае растворов электролитов в средах с высокими значениями диэлектрической проницаемости, но лишь качественно описывают поведение растворов электролитов в средах со средними и низкими значениями диэлектрической проницаемости.

Харьковский государственный университет им А. М. Горького

Поступила 27. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, Техтеоретиздат, Л., 1934
2. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, М., 1952.
3. G. Akerlof, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 2353, 1930.
4. Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова, Журн. физ. химии, 29, 1422, 1955.
5. Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова, Журн. физ. химит, 29, 1614, 1955.
6. Е. Н. Васенко, Журн. физ. химии, **21**, 361, 1947; **22**, 999, 1948; **23**, 959, 1949
7. W. G. Eversole, T. F. Hart, G. H. Wagener, Journ. Phys. Chem., 47, 703, 1949.
8. H. W. Ritchey, H. Hunt, Journ Phys. Chem., **43**, 407, 2939.
9. R. H. Stokes, R. A. Robinson, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 1870, 1948.
10. R. A. Robinson, R. H. Stokes, Ann. N. Y. Acad. Sci., **51**, 593, 1949.
11. Е. Н. Васенко, Диссертация, Харьков, 19
12. M. Cordier, Journ. chim. phys., **43**, 93, 1946.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ELECTROLYTES IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS

III. THE EFFECT OF SOLVATION ON THE ENERGY OF IONS ON CHANGE IN CONCENTRATION

***N. A. Izmailov* and *E. F. Ivanova* (*Kharkov*)**

Summary

An examination has been made of the concentration dependency of the activity coefficients of univalent electrolytes in non-aqueous solutions, viz., LiCl, NaCl, KBr, KJ, CsCl and KNO_3 in formamide; KBr, NaCl, NaBr, and NaJ in methanol; NaBr and NaJ in ethanol and NaJ in n-butanol.

The general form of the relationship $\lg\gamma^*-f(\sqrt{\mu})$ is determined by the electrostatic ionic interaction and the ionic association (incomplete dissociation), lowering the values of the coefficients, and by the solvatation of the ions, raising them.

Calculation of the activity coefficients of the univalent salts in formamide, methanol, ethanol and n-butanol according to the Robinson-Stokes equation that accounts both for the Debye electrostatic ionic interaction and for the solvatation showed that this equation quantitatively describes the thermodynamic properties of the electrolytes in media with high dielectric constants (formamide, water) but only qualitatively in media with low constants (alcohols).

О СТРОЕНИИ ОРТО-ОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЙ БЕНЗОЛЬНОГО И НАФТАЛИНОВОГО РЯДОВ

(Полярографическое исследование)

И. Я. Постовский и И. Ф. Владимирцев

Вопрос о строении п- и о-оксиазосоединений бензольного и нафталинового рядов обсуждался в многочисленных работах в течение более чем 75 лет [1—6]. Для этих соединений, как известно, предлагались формулы строения азосоединений и таутомерных хинонгидразонов.

Для п-оксиазобензола (I) на основании химических и спектроскопических исследований в настоящее время считают установленным азостроение [7]. Для нафталинового аналога, 4-бензолазо-нафтола-1 (II) в растворах допускается наличие таутомерного равновесия (II,а) ⇄ (II,б), состояние которого зависит от природы растворителя [3] и характера заместителей в фенильной группе [3, 6]:

Однако полярографическим методом в условиях восстановления на ртутном капельном электроде в водноспиртовой среде нами для (II) выявлена только азоформа (II, а) [8].

Что касается о-оксиазосоединений, то для о-оксиазобензола (III) доказано азостроение [3, 9] (III, а), в то время как для 1-бензолазо-нафтола-2 (IV), значительно отличающегося по своим свойствам от (III), наряду с азостроением (IV, а) предлагается и хинонгидразонное строение (IV,б):

Существенные отличия соединения (III) от соединения (IV) состоят в следующем:

1. Орто-оксиазобензол (III) гладко растворяется в разбавленной едкой щелочи, в то время как его нафталиновый аналог (IV) в щелочи не растворим.

2. Орто-оксиазобензол (III) легко метилируется диметилсульфатом, ацетилируется и бензоилируется подобно п-производным (I) и (II), в то время как его нафталиновый аналог (IV) метилируется, ацетилируется и бензоилируется лишь с трудом.

Прочность соединения (IV) объясняется наличием водородной связи —OH...N= =(IV,а) [5, 10, 11], но этого же типа водородная связь, несомненно, возможна для о-оксиазобензола (III) *, и, следовательно, отличия между (III) и (IV) нельзя отнести за счет только этой водородной связи.

* Орто-оксиазобензол является характерным примером соединения с водородной связью: он имеет низкую т. пл., летуч с водяным паром и легко дает комплексное соединение меди, растворимое в органических растворителях.

Большой интерес для вопроса о строении о-оксиазосоединений представляет исследование инфракрасных спектров поглощения. Для соединений (III) и (IV) в условиях проведенных исследований не были обнаружены полосы поглощения, которые можно было с уверенностью отнести к колебаниям OH группы (строение а). Также не обнаружены полосы соответствующие NH и CO группам (строение б) [12, 13] В связи с отсутствием этих полос в инфракрасном спектре, сделать выбор между строением а и б затруднительно, и, очевидно, строение 1-бензолазо-нафтола-2 (IV) нельзя еще считать выясненным [14].

Для изучения вопроса строения орто-оксиазосоединений мы использовали полярографический метод. Этим методом освещается строение соединений в момент восстановительной реакции в растворах. Азосоединения восстанавливаются легко на ртутном капельном электроде по связи —N = N —. Их способность к восстановлению характеризуется величиной потенциала полуволны ($\varphi_{1/2}$), зависящей от химического строения молекулы и в том числе от наличия и характера водородной связи.

Объектом исследования явилась группа из 19 различных производных о- и п-оксиазосоединений бензольного и нафталинового рядов.

В первую очередь необходимо было выяснить влияние OH группы на способность к восстановлению азогруппы. Для этой цели были сначала сняты полярограммы для азосоединений, не содержащих OH группы (для азобензола и бензолазо-1-нафталина), и эти данные сопоставлены с данными, полученными при восстановлении соответствующих п-оксиазосоединений. При этом оказалось, что бензолазо-1-нафталин восстанавливается при более положительном значении $\varphi_{1/2}$, чем азобензол, т. е. восстанавливается легче. В этом облегчении восстановления, очевидно, сказывается иное влияние незамещенного нафталинового ядра на азосвязь по сравнению с влиянием, которое оказывает бензольное ядро в азобензоле [табл. 1 для (I) и (II)].

Таблица 1

Влияние OH, OCH_3, $OCOCH_3$ групп на величину $\varphi_{1/2}$ оксиазосоединений п-ряда (в mV в ацетатном буфере по отношению к насыщенному каломельному электроду)

Азосоединение	Заместитель X						
	H	OH	Δ(OH—H)	OCH_3	Δ(OCH_3—H)	$OCOCH_3$	Δ(CH_3OCO—H)
(I) [структурная формула: C_6H_5—N=N—C_6H_4—X]	—320	—380	—60	—360	—40	—320	0
(II) [структурная формула: C_6H_5—N=N—$C_{10}H_6$—X]	—305	—365	—60	—345	—40	—300	+5
$\varphi_{1/2}$ (I) — $\varphi_{1/2}$ (II)	—15	—15		—15		—20	

Далее были получены полярограммы п-оксиазосоединений. При этом выяснилось, что оксигруппа, находясь в п-положении, вызывает как у бензольного, так и у нафталинового соединения затруднение восстановления азогруппы примерно на одну и ту же величину потенциала полуволны. Аналогично влияет метоксигруппа в п-положении. Ацетоксигруппа, в

п-положении, как и следовало ожидать, снимает «паравлияние» OH группы (табл. 1).*

Из данных таблицы видно также, что все соединения нафталинового ряда с заместителями в п-положении имеют более положительные значения потенциала полуволны, т. е. восстанавливаются легче, чем бензольные. Это следует особо подчеркнуть, ибо совершенно иная картина наблюдается в ряду о-оксиазосоединений.

В то время как в п-ряду разница между $\varphi_{1/2}$ бензольного и нафталинового соединения $\varphi_{1/2}$(I) — $\varphi_{1/2}$ (II) составляет — 15 mV (табл. 1), в о-ряду эта разница $\varphi_{1/2}$ (III) — $\varphi_{1/2}$ (IV) составляет + 125 mV (табл. 2). Это говорит о том, что в о-ряду нафталиновые соединения значительно труднее восстанавливаются, чем бензольные.

Если сравнить способность к восстановлению соединений о- и п-рядов, то оказывается, что о-оксиазобензол (III) имеет потенциал полуволны более положительный, чем п-оксиазобензол (I); таким образом (III), несмотря на наличие внутримолекулярной водородной связи, восстанавливается легче п-соединения **. Напротив, как следует из табл. 1 и 2, о-оксиазосоединение нафталинового ряда (IV) восстанавливается значительно труднее, чем соответствующее п-производное (II).

Таблица 2

Влияние OH и OCH_3 групп на величину $\varphi_{1/2}$ оксиазосоединений о-ряда в mV

Азосоединение	Заместитель X				
	H	OH	Δ(OH—H)	OCH_3	Δ(OH—OCH_3)
(III)	—320 *	—340	—20	—280	—60
(IV)	—305	—465	—160	—285	—180
$\varphi_{1/2}$ (III)—$\varphi_{1/2}$ (IV)	—15	+125		+5	

* Для 1,1-азонафталина найдено $\varphi_{1/2} = 300$ mV.

Таким образом, в реакции восстановления на ртутном-капельном элек троде, как и в других химических реакциях, обнаруживается существен ное отличие о-оксиазосоединений бензольного и нафталинового рядов

Поскольку нафталиновые азосоединения при наличии OH группы в по ложении 4 или при отсутствии ее в этом положении восстанавливаются лег че, чем соответствующие бензольные соединения (табл. 1 и 2), очевидно затруднение восстановления на ртутном капельном электроде, наблюдае мое в орто-оксиазосоединениях нафталина, надо отнести за счет наличи и влияния OH группы именно в положении 2 нафталинового ядра.

* Эти данные хорошо согласуются со спектроскопическим исследованием Рама Люка и соавторов [15].

** Подобно этому о-оксиальдегиды и кетоны, в которых тоже имеются внутр молекулярные водородные связи, восстанавливаются легче соответствующих п-окс азосоединений [16, 17].

Очевидно, влияние OH группы не связано также и с пространственными затруднениями. Это следует из того, что в соответствующих OCH_3 соединениях, где пространственные затруднения должны были себя проявить не в меньшей, если не в большей, мере, чем в OH соединениях, потенциалы полуволны для бензольного и нафталинового производных почти равны (табл. 2).

Из сказанного можно сделать вывод, что отличие в потенциалах полуволн для орто-оксиазосоединений азобензола и бензол-1-азонафталина кроется в различном построении всей системы атомов и связей, образующих кольцо, включающее водородный мостик.

На первый взгляд, полученные полярографические данные можно было истолковать как подтверждение того, что в условиях исследования бензольное соединение имеет строение азофенола (III, а), а нафталиновое соединение — хинонгидразона (IV, б) и что в них имеются два различных типа водородных связей:

$$—OH\ldots\overset{\textstyle N}{|}= \text{[для (III)] и} = O\ldots H — \underset{|}{N}\big< \text{[для (IV)]}.$$

Но соединение с орто-хиноидным строением должно было иметь более положительный потенциал полуволны, чем азосоединение, а не наоборот, как это наблюдалось в нашем случае. Это обстоятельство заставило нас усомниться в правильности такого вывода. Кроме того, исследование инфракрасных спектров этих же соединений в кристаллическом состоянии показало, что оба соединения (III) и (VI) имеют одно и то же строение- азофенольное или хинонгидразонное (см. экспериментальную часть настоящей статьи). Но поскольку для о-оксиазобензола (III) азостроение не вызывает сомнения, то, следовательно, нафталиновое соединение (IV) также имеет азостроение.

В чем же в таком случае заключается причина отличия свойств соединений (III) и (IV)?

Среди соображений, высказанных в последнее время о строении о-оксиазосоединений, в свете приведенного заслуживают внимание данные Долинского и Джонса [13], согласно которым о-оксиазосоединения рассматриваются как азосоединения с диполярным ионом (V)*:

(V)

Формула с диполярным ионом предлагается этими авторами не только для (IV), но в равной мере и для (III) без учета различных свойств этих соединений. В качестве основного довода в пользу формулы (V) приводится тот факт, что в инфракрасном спектре не обнаруживаются полосы поглощения ни для OH, ни для NH и CO групп в области спектра, где эти полосы следовало ожидать.

Однако отсутствие этих полос поглощения может свидетельствовать о наличии в азоидной или хиноидной формах сопряженного кольца с сильной внутримолекулярной водородной связью, осуществляемой на укороченном расстоянии между атомами O и N, подобно тому, как это наблюдается между атомами кислорода у некоторых о-оксинафтохинонов и о-оксиантрахинонов. В инфракрасных спектрах этих соединений обнаружены лишь сильно размытые и резко смещенные в длинноволновую часть спектра полосы [20, 21], или же вообще не обнаружены полосы, соответствующие валентным колебаниям OH группы [22, 23].

* Такая формула строения для соединения (IV) уже была ранее предложена Р. Куном [18], но впоследствии им же отвергнута [19].

В упомянутых о-оксиантрахинонах в инфракрасном спектре, однако, обнаруживаются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям C=O группы. Если бы соединение (IV) имело хинонгидразонное строение (IV, а), то оно должно было в инфракрасном спектре показать полосы, характерные для C = O группы. Как сказано было выше, этих полос поглощения в соединении (IV) не было обнаружено. Таким образом, обе формулы строения как хинонгидразона (IV, б), так и диполярного иона (V) являются мало вероятными.

Приведенные в настоящей работе полярографические данные становятся понятными, если считать, что в нафталиновом соединении (IV), по-видимому, за счет меньшей выравненности двойных связей, имеются большие возможности к поляризации атомов O и N, чем в бензольном соединении (III), и что в растворах в условиях полярографического восстановления нафталиновое соединение имеет также азостроение, которое можно изобразить формулой (VI):

Сильная поляризация «устоев» водородного мостика атомов O и N, очевидно, обусловливает сокращение расстояний между этими атомами и упрочнение всей системы кольца с водородной связью; отсюда трудность восстановления на ртутном капельном электроде. Этим же можно объяснить и трудность замещения водорода гидроксила на алкил, ацил и отсутствие отчетливых полос поглощения для OH группы в инфракрасном спектре.

Наличие частичных зарядов на атомах, между которыми осуществляется водородная связь, должно было сказаться в смещении максимумов спектров поглощения в ультрафиолете в растворителях с различной диэлектрической постоянной. Действительно, это имеет место, как недавно показал Буравой [9].

Он связывает эти смещения $\lambda_{макс}$ с изменением состояния равновесия азо- и хинонгидразонной форм (IV, а) и (IV, б) в различных растворителях*. В наших опытах, в условиях полярографического восстановления в водно спиртовой среде при pH = 6,2 обнаружить вторую таутомерную форму невозможно, и если хинонгидразон и имеется в равновесной смеси, то, очевидно, в столь ничтожном количестве, что его присутствие не удается выявить на полярограмме.

По данным Буравого, смещение $\lambda_{макс}$ находится в зависимости не только от природы растворителя, но и от природы заместителя в бензольном кольце бензолазо-нафталиновых соединений.

Влияние заместителей удается обнаружить также и полярографическим методом (табл. 3). Это влияние сказывается в изменении потенциал полуволны в зависимости от того, вызывает ли этот заместитель увеличение или уменьшение электронной плотности у восстанавливаемой группы. При этом мы исходим из того положения, что чем больше плотность электронного облака у восстанавливаемой группы, тем труднее эта групп принимает электроны от катода, тем труднее восстанавливается вещест на ртутном капельном электроде, т. е. тем более отрицательным окажетс $\varphi_{1/2}$ и, наоборот, чем меньше плотность электронного облака у восстанавли

* Остается невыясненным, насколько в этом смещении $\lambda_{макс}$ не играет роль сол ватохромия. В пользу взгляда Буравого, однако, говорит то, что именно при повышенной прочности водородной связи, в сопряженном кольце, в определенн условиях, переход протона осуществляется с наименьшей энергией активац (ср. [24]).

ваемой группы, тем легче она принимает электроны от катода, т. е. тем легче восстанавливается вещество, т. е. тем менее отрицательным окажется $\varphi_{1/2}$.

Как видно из табл. 3, в соответствии с высказанным положением о роли электронной плотности на восстанавливаемой группе и в соответствии с формулой (VI), OCH_3 группа в п-положении фенила, вследствие ее электронодонорного влияния, затрудняет восстановление азосоединения, тогда как электроноакцепторная SO_3H группа заметно облегчает восстановление (табл. 3). Очевидно, OCH_3 группа упрочняет кольцо с водородной связью, а SO_3H группа ослабляет его. В связи с этим интересно отметить, что OH группа в 1-(п-метоксибензолазо)-нафтоле-2 отличается также исключительно малой реакционной способностью.

Таблица 3

Влияние заместителей на $\varphi_{1/2}$ у о- и п-соединений нафталинового ряда (в mV)

Заместитель, X	(N, OH, X)		(N, OH, X)		$\Delta(1-3)$
	1	2 $\varphi_{1/2}-\varphi^*_{1/2}\,\delta H$	3	4 $\varphi_{1/2}-\varphi^*_{1/2}\,\delta H$	5
H	—465	160	—365	60	100
OCH_3	—500	195	—410	105	90
SO_3H	—445	140	—340	40	105

* В столбцах 2 и 4 указаны разница между значением для данного соединения и бензолазо-1-нафталина ($\varphi_{1/2}\,\delta H = 305$ mV).

Так, если OH группа в 1-бензолазо-нафтоле-2 метилируется, ацетилируется и бензоилируется, хотя и с большим трудом, то у п-метоксипроизводного настолько затруднено ацетилирование о-оксигруппы в нафталиновом ядре, что даже при значительно более длительном ведении процесса ацетилирования не удается получить и следов ацетильного производного.

В заключение укажем на то, что, как и можно было ожидать, эти же группы (OCH_3, SO_3H), находясь в м-положении бензольного кольца, вызывают только незначительное изменение величины потенциала полуволны (—455, —455 mV) по сравнению с — 465 mV для 1-бензолазо-нафтола-2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание синтезов орто-оксиазосоединения нафталинового ряда получаются по типовой методике синтеза оксиазокрасителей с хорошим выходом и легко поддаются очистке. В то же время аналогичные соединения п-ряда получаются и очищаются с большими трудностями. При получении производных этих соединений наблюдается обратное: легко получаются ацетилированные, метилированные п-производные и трудно соответствующие о-производные.

Ниже приводим краткие сведения о синтезе и свойствах некоторых соединений, подвергнутых полярографическому исследованию.

Пара-оксиазобензол [25] получен с хорошим выходом, легко метилируется, ацетилируется и бензоилируется.

Орто-оксиазобензол [25, 26] получается как побочный продукт при синтезе п-оксиазобензола; от п-изомера легко отделяется отгонкой с водяным паром, очищается через медный комплекс. Продукт легко метилируется диметилсульфатом, бензоилируется, растворяется при комнатной температуре в разбавленном растворе едкого натра.

Бензолазо-1-нафталин получен диазотированием 4-амино-1-бензолазо-нафталина с последующим разложением соли диазония в присутствии закиси меди [27].

4-Бензолазо-нафтол-1 получен по Витту [28] сочетанием хлористого фенилдиазония с α-нафтолом (в спиртовом растворе). Образовавшийся хлоргидрат красителя превращен в свободное основание кипячением в ледяной уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия. Краситель легко очищается перекристаллизацией из спирта, легко метилируется, ацетилируется и бензоилируется.

2-Метокси-1-бензолазо-нафталин с очень малым выходом получен метилированием диметилсульфатом 2-окси-соединения [29]. Реакция идет только лишь при добавлении к водной щелочи небольшого количества спирта.

1-(м-метоксибензолазо)-нафтол-2 получен сочетанием м-метоксифенилдиазония с β-нафтолом с почти количественным выходом. Для очистки краситель дважды перекристаллизован из спирта. Оранжево-красный продукт (иглы) с т. пл. 134—135°.

Найдено %: N 9,25; 9,08;

$C_{17}H_{14}O_2N_2$. Вычислено %: N 10,07.

Полярографическое исследование синтезированных соединений. Для полярографического исследования вещества тщательно очищались многократной перекристаллизацией.

Полярографическое изучение соединений проводилось на полярографе системы УФАН [30]. Фоном служил буферный раствор, содержащий 75% спирта по объему, 0,1 *N* по CH_3COOH и CH_3COONa. Величины потенциалов полуволн измерялись относительно насыщенного каломельного электрода (н. к. э.). Концентрация азосоединений составляла $1 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. Точность измерений лежала в пределе ±5 mV.

Более подробные экспериментальные данные о полярографии арилазосоединений будут даны в другой статье.

Инфракрасные спектры. Инфракрасные спектры были сняты С. Г. Богомоловым * на спектрометре ИКС-2. Вещества снимались в суспензии в вазелиновом масле в области 2,5—5 μ с призмой LiF и в области 5—15 μ с призмой NaCl.

У 2-оксиазобензола, 1-бензолазонафтола-2 и 1-(п-метоксибензолазо)-нафтола-2 обнаружены полосы поглощения средней интенсивности в области двойных связей (1631, 1639 и 1637 $см^{-1}$). Эти полосы можно отнести к валентным колебаниям —N=N— группы или же C=O группы, связанной водородной связью. Поскольку в 2-оксиазобензоле хиноидное строение исключается, то полоса 1631 $см^{-1}$ должна быть отнесена к —N=N—группе; аналогичные полосы (1639 и 1637 $см^{-1}$), найденные в спектре двух других упомянутых соединений, также надо приписать —N=N— группе. Для всех трех соединений характерным являются размытые слабые полосы в области 2732—2690 $см^{-1}$. Такие же полосы мы обнаружили в спектрах 2-оксихинонов, для которых допускается наличие водородных связей на малых расстояниях и поляризованные оксигруппы [31]. Так, например, в спектрах хинизарина (1,4-диоксиантрахинона) и 9-оксинафтаценхиноне-11, 12 (спектры сняты в тех же условиях как оксиазосоединения) обнаружены отчетливые, но размытые полосы 2750 $см^{-1}$**.

ВЫВОДЫ

1. Проведено полярографическое исследование производных о- и п-оксиазосоединений бензольного и нафталинового рядов. Величины потенциалов полуволн $\varphi_{1/2}$ у пара-оксиазосоединений бензольного (I) и нафталинового (II) рядов получены одного и того же порядка, в то время как в величинах для орто-оксиазосоединений бензольного (III) и нафталинового (IV) рядов наблюдается резкое различие: соединение (IV) восстанавливается значительно труднее соединения (III).

2. Высказано предположение, что отличие между о-оксиазосоединениями (III) и (IV) кроется в том, что в соединении (IV) O и N атомы в кольце с водородной связью в значительно большей мере поляризованы чем в соединении (III), (VI). Это обусловливает упрочнение кольца и

* При участии Е. В. Михайловой (Свердловский госуниверситет, кафедра экспериментальной физики). Выражаем благодарность С. Г. Богомолову и Е. Михайловой за выполнение спектроскопического исследования.

** В карбоновых кислотах, где за счет межмолекулярных водородных связей образуются двойники при сильной поляризации OH групп, также найдена полоса 2703 $см^{-1}$, приписываемая именно этой же группе [32, 33].

в частности, затруднение восстановления на ртутном капельном электроде.

3. Показано влияние замещающих групп в пара- и мета-положении фенила в 1-бензолазо-нафтоле-2 на величину $\varphi_{1/2}$. В соответствии с теоретическим предположением электронодонорная OCH_3 группа (в пара-положении фенила) затрудняет, а электроноакцепторная SO_3H группа облегчает восстановление азосоединения на ртутном капельном электроде; в м-положении эти же группы проявляют лишь незначительное влияние.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова

Поступила 5. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Meyer, P. Jacobson, Lehrbuch organ. Chem., II. Bd., 2 Teil, 412; II. Bd 1, Teil, 401; Berlin, Leipzig, 1921.
2. W. Borsche, W. Müller, C.A. Bodenstein, Lieb. Ann., 472, 206, 1929.
3. R. Kuhn, F. Bär, Lieb. Ann., 516, 143, 1935.
4. В. В. Перекалин, Журн. общ. химии, 17, 1797, 1947.
5. Б. А. Порай-Кошиц, Л. С. Эфрос, Журн. общ. химии, 18, 929, 1948.
6. A. Burawoy, A.G. Salem., A.R. Thompson, Journ. Chem.Soc., 4793, 1952.
7. R. Kuhn, F. Bär, Lieb. Ann., 516, 155, 1935.
8. И. Ф. Владимирцев, И. Я. Постовский, ДАН, 83, 855, 1952.
9. A. Burawoy, J. Chamberlain, Journ. Chem. Soc., 3734, 1952.
10. P. Pfeiffer, Journ. prakt. Chem., 126, 97, 1930.
11. В. Н. Уфимцев, Журн. общ. химии, 13, 520, 1943.
12. S. B. Hendricks, O. R. Wulf, G. B. Hilbert, U. Liddel, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 1992, 1936.
13. M. Dolinsky, J. Jones, РЖХим, 49402, 1954.
14. А. Г. Шапошников, Органические красящие вещества. Гостехиздат, УССР, 1954, стр. 103.
15. P. Ramart — Lucas, F. Guilmart, M. Martinoff, Bull. Soc. chim; (5) 14, 415, 1947.
16. J. Scaramelli, Ch. A., 37, 1408, 1943.
17. Н. А. Валяшко, Ю. С. Розум, Журн. общ. химии, 18, 712, 1948.
18. R. Kuhn, Naturw., 20, 622, 1932.
19. R. Kuhn, F. Bär, Lieb. Ann., 516, 151, 1935.
20. Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, ДАН, 100, 323, 1955.
21. Hadzi Shepperd, Trans. Farad. Soc., 50, 911, 1954.
22. H. Brockmann, B. Frank, Naturw., 42, 45, 1955.
23. L. M. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas, T. M. Gregory, Journ. Chem. Phys., 21, 331, 1953.
24. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, Усп. хим., 24, 279, 1955.
25. E. Bamberger, Ber., 33, 3190, 1900.
26. Н. Н. Ворожцов, ЖРФХО, 43, 187, 1911.
27. R. Nietzki, R. Zehntner, Ber., 26, 143, 1893.
28. O. Witt, J. Dedichen, Ber., 30, 2655, 1897.
29. G. Cherrier, G. Ferreri, Zbl., 1280, II, 1912.
30. А. Г. Стромберг, И. Е. Быков, Зав. лаб., 14, 1380, 1948.
31. D. B. Bruce, R. H. Tompsen, Journ. Chem. Soc., 1091, 1955.
32. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff, R. R. Brattain, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 1070, 1073, 1949.
33. H. Musso, Chem. Ber., 88, 1917, 1955.

THE STRUCTURE OF ORTHO-OXYAZO COMPOUNDS OF THE BENZENE AND NAPHTHALENE SERIES
(POLAROGRAPHIC STUDY)

I. Ya. Postovskiĭ and *I. F. Vladimirtsev* (*Sverdlovsk*)

Summary

1-Benzeneazo-2-naphthol differs from 2-oxyazobenzene by its insolubility in aqueous alkali solution, and its indisposition towards acylation and alkylation. The difference in the properties of the two compounds has also been brought to light on polarographic reduction (The naphthaline o-oxyazo compound is reduced with considerably greater difficulty at the dropping mercury electrode than its benzene analog). It has been suggested that this is due to the greater polarization of the O and N atoms in the ring with the hydrogen bond in the case of 1-benzeneazo-2-naphthol than of 2-oxyazobenzene.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ САЛИЦИЛОВОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЛИЯ

А. И. Зелянская и Н. В. Баусова

Полярографическое определение галлия в кислых растворах является затруднительным ввиду близости потенциалов полуволн галлия и водорода.

Цельчер [1] получил полярографическую волну галлия в 0,001 *N* солянокислом растворе, однако практического значения волна не имеет, так как трудно обеспечить указанную кислотность.

Лишь в последнее время В. А. Циммергакл и В. М. Вовненко [2] предложили проводить полярографирование галлия в присутствии роданистого калия при температуре 80°.

Настоящее исследование было предпринято с целью выяснения возможности полярографического определения галлия в более легко осуществимых условиях.

Опыты проводились на визуальном полярографе системы УФАН. Сила тока измерялась при помощи зеркального гальванометра с чувствительностью $1{,}05 \cdot 10^{-9}$ *А/мм*.

Изучение полярографического поведения галлия в различных электролитах в присутствии комплексообразователей показало, что наиболее перспективными являются салициловокислые растворы, в которых при катодном восстановлении на ртутном капающем электроде были обнаружены отчетливо выраженные волны галлия при потенциале полуволн —0,988 V относительно насыщенного каломельного электрода.

На рис. 1 приведены полярографические волны галлия в электролите состава 0,1 *M* NaCl, 0,1 *M* салициловокислый натрий при pH = 3,7 (pH раствора устанавливалось добавкой соляной кислоты).

Сохранение линейной зависимости между диффузионным током и концентрацией галлия в растворе позволяет использовать указанные волны для количественного определения галлия полярографическим методом.

При изучении влияния pH раствора было выяснено, что наиболее отчетливо выраженные волны галлия находятся в интервале pH от 2,5 до 4,5. При более высоких значениях pH высота волны уменьшается и при pH 7,6 волна исчезает.

Анализ полярографической волны галлия указывает на необратимый характер процесса восстановления, поэтому число электронов, участвующих в электродной реакции, определялось методом кулонометрической полярографии, подробно описанным в работе А. Г. Стромберга и Т. М. Маркачевой [3].

В нашем исследовании применялся капилляр со скоростью капания 0,4 сек. при высоте столба ртути, приблизительно равном 25 *см*. Анодом служил насыщенный каломельный электрод.

Число электронов *z* рассчитывалось по формуле

$$z = \frac{kI_0}{{}^2/_3 FVc_0}, \tag{1}$$

где I_0— предельный ток в микроамперах, c_0 — концентрация в миллимолях на литр, V — объем электролита в электролизере в миллилитрах.

Коэффициент k вычислялся по рис. 2, как котангенс угла наклона прямой в координатах lg (I_0/I) и время. При расчетах время выражалось в секундах.

Результаты опытов при $I_0 = 9{,}24$ μA, $c_0 = 0{,}370$ *мг-моль/л*, $V = 0{,}7$ *мл* представлены в табл. 1.

Полученные данные показывают, что восстановление галлия в присутствии салициловокислого натрия протекает с приобретением трех электронов.

Было установлено, что потенциал полуволны галлия в салициловокислом натрии зависит от концентрации салициловокислого натрия в растворе; следовательно, происходит образование химического соединения галлия с салициловокислым ионом. Для выяснения состава образующегося соединения мы воспользовались теорией замедленного разряда (ионизация), разработанной А. Г. Стромбергом [4].

Таблица 1

Время в мин.	$k \cdot 10^3$	z
60	1,78	2,8
70	1,80	2,9
80	1,84	3,0
90	1,80	2,9
110	1,79	2,9
130	1,78	2,8

По теории необратимого восстановления известно, что сдвиг полуволновых потенциалов катодной и анодной волн пропорционален угловому коэффициенту соответствующей волны:

$$\frac{b_к}{b_а} = \frac{\Delta E_{1/2\,к}}{\Delta E_{1/2\,а}} \qquad (2)$$

или

$$\Delta E_{1/2\,к} = \Delta E_{1/2\,ак} \frac{b_к}{b_а + b_к}, \qquad (3)$$

где $b_к$ — угол наклона катодной волны, $b_а$ — угол наклона анодной волны, $\Delta E_{1/2\,к}$ — разница потенциалов полуволн необратимой катодной и обратимой волны, $\Delta E_{1/2\,а}$ — разность потенциалов полуволн необратимой анодной и обратимой волны, $E_{1/2\,ак}$ — разность потенциалов полуволн необратимых катодной и анодной волн.

Используя формулу (3), можно рассчитать зависимость полуволнового потенциала катодной обратимой волны от концентрации салициловокислого натрия в раствор

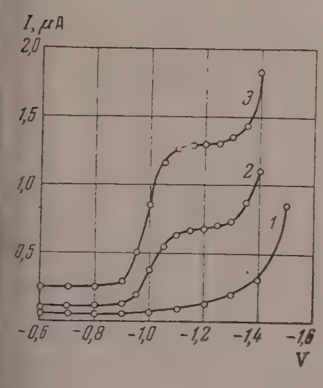


Рис. 1

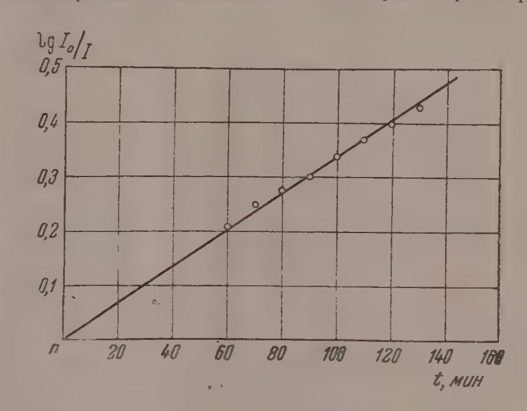


Рис. 2

Рис. 1. Волны галлия в электролите состава: 0,1 *M* салициловокислый натрий, 0,1 *M* хлористый натрий при pH 3,7; *1* — в отсутствие Ga; *2* — 0,0070 *мг-моль/л* Ga; *3* — 0,0140 *мг-моль/л* Ga

Рис. 2. Зависимость отношения lg (I_0/I) от времени электролиза

определить координационное число q образующегося комплексного соединения по формуле:

$$q = \frac{\Delta E_{1/2\,обр}}{\Delta \lg c} \cdot \frac{1}{b},$$

где $\Delta E_{1/2\,обр}$ — сдвиг потенциалов полуволн при различных концентрациях комплексообразователя, $\Delta \lg c$ — разность логарифмов концентраций комплексообразователя, b — теоретический угол наклона обратимой волны (в случае галлия равный 0,0197).

Опыты по определению зависимости потенциалов полуволны катодных волн от концентрации салициловокислого натрия проводились при постоянной концентрации галлия в растворе, равной 0,285 *мг-моль/л*, и переменной концентрации салициловокислого натрия.

Для получения анодных волн приготовлялась амальгама растворением металлического галлия в ртути в токе очищенного водорода. Амальгама содержала от 0,03 до 0,05 *мг-моль/л* галлия. Анодные волны снимались в растворах, содержащих 0,1 *M* хлористый натрий и различные концентрации салициловокислого натрия. Все опыты были проведены при одинаковом значении pH, равном 3,7.

Результаты графического определения потенциалов полуволн, как анодной, так и катодной волны, а также вычисленные значения потенциалов полуволны обратимой волны в зависимости от концентрации салициловокислого натрия в растворе приведены в табл. 2.

Таблица 2

Концентр. салициловокислого натрия *моль/л*	$E_{1/2\,к}$	$E_{1/2\,а}$	$\Delta E_{1/2\,ак}$	$b_к$	$b_а$	$\Delta E_{1/2\,к}$	$E_{1/2\,обр}$
0,01	−0,934	−0,884	0,050	0,077	0,036	0,037	−0,897
0,03	−0,955	−0,902	0,053	0,060	0,035	0,024	−0,931
0,05	−0,972	−0,926	0,046	0,060	0,036	0,028	−0,944
0,1	−1,010	−0,940	0,070	0,058	0,042	0,058	−0,952
0,2	−1,055	−0,956	0,089	0,056	0,036	0,064	−0,991

Как видно из таблицы, при десятикратном увеличении концентрации салициловокислого натрия в растворе полуволновой потенциал обратимой волны $E_{1/2\,обр}$ смещается на 0,056 V, что при расчете координационного числа дает значение, близкое к трем. По-видимому, взаимодействие ионов галлия с салициловокислым анионом происходит согласно следующему уравнению

$$3\,(C_6H_4OHCOO)^- + Ga^{3+} = [Ga(C_6H_4OCOO)_3]^{3-} + 3H^+.$$

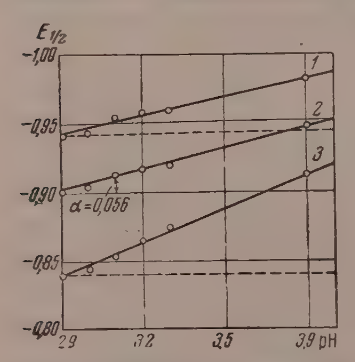


Рис. 3. Изменение потенциалов полуволн в зависимости от pH раствора: *1* — катодной волны; *2* — обратимой волны, *3* — анодной волны

Как уже указывалось выше, потенциал полуволны галлия в присутствии салициловокислого натрия зависит в значительной степени от pH раствора. Такая зависимость может быть в том случае, если в электродном процессе участвуют ионы водорода. Исследование влияния концентрации водородных ионов на потенциал полуволны катодной волны галлия проводилось в растворах, содержащих 0,285 *мг-моль/л* Ga, 0,1 *M* салициловокислый натрий и 0,1 *M* хлористый натрий. Для изменения pH раствора вводилось различное количество соляной кислоты. Анодые волны снимались при концентрации галлия в амальгамах, равной 0,05 *мг-моль* в индифферентных электролитах того же состава, что и катодные волны.

Расчет потенциала полуволны обратимой волны проводился по формуле (3).

Зависимость потенциалов полуволн катодной, анодной и обратимой волн от pH раствора представлена на рис. 3.

Как можно видеть, угол наклона прямой, выражающей зависимость полуволнового потенциала обратимой волны от pH раствора, равен 0,0

Если механизм катодного процесса представить следующим уравнением

$$[Ga(C_6H_4OCOO)_3]^{3-} + 3H^+ + 3\bar{e} \rightarrow Ga + 3(C_6H_4OHCOO)^-,$$

то, исходя из этого предположения, можно получить теоретический коэффициент зависимости потенциала полуволны от pH раствора из следующего уравнения:

$$\frac{\Delta E_{к\ ^1|_2\ обр}}{\Delta pH} = b \cdot 3, \quad где \quad b = \frac{0{,}059}{3};$$

тогда отношение

$$\frac{\Delta E_{^1|_2\ обр}}{\Delta\ pH} = 0{,}059.$$

Совпадение значений коэффициентов полученного графическим способом и теоретическим расчетом подтверждает справедливость высказанного предположения о механизме катодной реакции.

ВЫВОДЫ

1. При изучении полярографического поведения галлия в присутствии салициловокислого натрия получены, отчетливо выраженные волны галлия с потенциалом полуволны равным — 0,988 V (относительно насыщенного каломельного электрода). Наиболее подходящим электролитом для полярографирования галлия является 0,1 *M* салициловокислый натрий и 0,1 *M* хлористый натрий при pH 2,5—4,5.

2. Методом полярографической кулонометрии установлено, что катодное восстановление галлия в присутствии салициловокислого натрия протекает с участием трех электронов.

3. Исследование зависимости потенциалов полуволн катодных и анодных волн от концентрации салициловокислого натрия показало, что в результате взаимодействия галлия и салицилат-иона образуется комплексный анион состава $[Ga(C_6H_4OCOO)_3]^{3-}$, что позволило раскрыть механизм катодной реакции восстановления галлия в данных условиях.

Уральский филиал Академии наук СССР
Свердловск

Поступила
8. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Zeltzer, Collection Czechosl. Chem. Comm., 4, 319, 1931.
2. В. А. Циммергакл и А. М. Вовненко, Укр. хим. журн., 20, 565, 1954
3. А. Г. Стромберг и Т. М. Маркачева, Журн. физ. химии. 28, 671, 1954.
4. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 29, 409, 1955.

A POLAROGRAPHIC STUDY OF GALLIUM SALICYLATE SOLUTIONS

A. I. elyanskaya and *N. V. Bausova*

Summary

A polarographic study of gallium salicylate solutions with 0.1 *M* sodium salicylate and 0.1 *M* sodium chloride as supporting electrolytes revealed the existence of a well defined gallium wave in the pH range 2.5—4.5.

It was established on the basis of the delayed ion discharge and ionisation theory that gallium interacts with sodium salicylate to form the complex ion $[Ga(C_6H_4OCOO)_3]^{3-}$ and a possible mechanism was advanced for the electrode process on thedropping electrode.

ТЕОРИЯ ДИНАМИКИ ИОННОГО ОБМЕНА

IV. УРАВНЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ СТАЦИОНАРНОГО ФРОНТА

В. В. Рачинский

Настоящая статья посвящена дальнейшему развитию теории динамики и кинетики ионного обмена при режиме параллельного переноса фронта сорбционной волны.

В полученном ранее [1] асимптотическом уравнении движения стационарного фронта динамически сорбируемого одновалентного иона при константе обмена $k < 1$ не была определена константа интегрирования. Запишем это уравнение движения стационарного фронта в следующем виде:

$$\frac{(1-y)^k}{y} = e^{z+A}, \tag{1}$$

где $z = \frac{\beta}{u}(1+h)(1-k)\left(x - \frac{h}{1+h}ut\right)$; A — константа интегрирования*.

Константу интегрирования в уравнении (1) можно определить, исходя из следующих соображений.

Напомним, что асимптотическое уравнение (1) получено при граничных условиях:

$$x = 0, \; n = n_0 \quad \text{и} \quad N = N_0. \tag{2}$$

С физической точки зрения эти граничные условия практически выполняются, когда фронт сорбции ушел достаточно далеко вперед по сравнению с его шириной. Поскольку ширина фронта по порядку величины [1] определяется динамической константой u/β, то на входе колонки $n \approx n_0$ и $N \approx N_0$, если фронт продвинется за время $t \gg 1/\beta$ на расстояние $x \gg u/\beta$. Используя этот приближенный физический критерий, можно константу интегрирования A определить на основании закона сохранения вещества для всей зоны сорбируемого иона.

Пусть в колонку введено количество иона M *мг-экв.* Согласно теории режима параллельного переноса [1] это количество распределится между сорбентом и раствором в одинаковой по всей длине колонки пропорци...

$$\frac{n}{N} = \frac{n_0}{N_0} = h. \tag{3}$$

Отсюда следует, что $h/1+h$ доля иона от общего количества M будет находиться в растворе и $1/1+h$ доля от M — в сорбенте.

С другой стороны, количество иона в составе раствора или в составе сорбента можно определить путем интегрирования функции распределения иона по длине колонки, что равносильно вычислению площади под кривой распределения иона вдоль колонки. Поскольку кривые распределения иона по длине колонки для состава раствора и состава сорбента являются подобными, то достаточно рассмотреть распределение иона в составе раствора. Площадь под кривой распределения иона по длине колонки можно вычислить двояким образом: в качестве аргумента взяв коорд...

* Здесь приняты обозначения, употреблявшиеся нами раньше [1].

нату расстояния x или координату концентрации n.

$$\int_0^\infty n dx = \int_0^{n_0} x dn. \tag{4}$$

В данном случае первым интегралом мы не можем воспользоваться, так как из уравнения (1) нельзя получить в явном виде функцию распределения $n(x)$. Поэтому воспользуемся вторым способом расчета площади под кривой распределения иона.

Итак, баланс вещества для всей зоны сорбции может быть выражен следующим очевидным равенством:

$$\int_0^{n_0} x dn = M \frac{h}{1+h}. \tag{5}$$

Для дальнейших расчетов введем безразмерные величины:

$$p = \frac{x\beta}{u} \quad \text{и} \quad q = t\beta. \tag{6}$$

Тогда уравнение (1) может быть представлено в виде:

$$p = \frac{h}{1+h} q + \frac{k \ln(1-y) - \ln y}{(1+h)(1-k)} - \frac{A}{(1+h)(1-k)}, \tag{7}$$

а равенство (5) так:

$$\int_0^1 p dy = q \frac{h}{1+h}. \tag{8}$$

После подстановки (7) в (8) и интегрирования получаем для константы A следующее значение:

$$A = 1 - k. \tag{9}$$

Подставляя значение полученной константы интегрирования в (7), получим

$$p = \frac{h}{1+h} q + \frac{k \ln(1-y) - \ln y}{(1+h)(1-k)} - \frac{1}{1+h}. \tag{10}$$

Переходя к размерным переменным x и t, запишем искомое уравнение движения стационарного фронта в окончательной форме:

$$x = \frac{h}{1+h} ut + \frac{u}{\beta} \cdot \frac{1}{1+h} \left[\frac{k \ln(1-y) - \ln y}{1-k} - 1 \right]. \tag{11}$$

Подчеркнем, что полученное уравнение движения стационарного фронта (11), будучи асимптотическим уравнением, является точным при $t \to \infty$, но для конечных значений времени t оно является приближенным.

Математически это уравнение представляет семейство прямых вида:

$$x = vt + x_0, \tag{12}$$

где

$$v = \frac{h}{1+h} u \tag{13}$$

есть скорость движения стационарного фронта, а

$$x_0 = \frac{u}{\beta} \frac{1}{1+h} \left[\frac{k \ln(1-y) - \ln y}{1-k} - 1 \right] \tag{14}$$

— некоторая функция от концентрации y. Для разных точек фронта x_0 будет принимать различные постоянные значения при прочих равных условиях динамического опыта.

Величина x_0 согласно (14) при изменении y от 0 до 1 изменяется от $+\infty$ до $-\infty$ соответственно. Поэтому асимптотические прямые будут отсекать на оси x отрезки как в области положительных значений координаты, так и в области отрицательных значений. Это значит, что среди семейства (12) есть единственная прямая, проходящая через начало координат и для которой, следовательно, $x_0 = 0$.

Рассматриваемое асимптотическое уравнение движения стационарного фронта (11) позволяет выяснить качественный характер движения различных точек фронта на начальной стадии динамики сорбции при малом времени t. Это тем более важно, что законы динамики формирования стационарного фронта еще недостаточно изучены, так как до сих пор не получено общее решение задачи динамики сорбции, справедливое для любого момента времени.

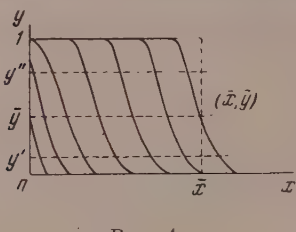


Рис. 1

Для выяснения качественного характера движения различных точек фронта на стадии формирования фронта прежде всего определим область изменений переменных x и t, характеризующих движение точек фронта в пространстве и времени. На рис. 1 показана серия типичных фронтальных кривых распределения иона на различных стадиях динамики сорбции. Процесс размытия фронта, как известно, связан с действием кинетического фактора, который характеризуется в наших уравнениях константной скорости сорбции β. При равновесной динамике сорбции, когда $\beta \to \infty$, величина $x_0 = 0$ для всех точек фронта, т. е. никакого размытия фронта не будет, и стационарный фронт образуется мгновенно. При неравновесной динамике сорбции характер движения точек фронта на ранней стадии процесса будет различным. Крайняя точка фронта, для которой $y = 0$, будет двигаться со скоростью потока u, и ее уравнение движения будет $x = ut$. Другая крайняя точка, для которой $y = 1$, теоретически должна появиться при $t \to \infty$, т. е. вследствие действия кинетического фактора насыщение бесконечно малого слоя в начале слоя сорбента должно произойти в пределе при бесконечно большом времени. Это значит, что скорость движения этой точки должна быть равна нулю, и уравнени движения этой точки должно быть $x = f(t) = 0$. Итак, две прямые $x = u$ и $x = 0$ (при $x \geqslant 0$ и $t \geqslant 0$) ограничивают область изменений переменны x и t для различных точек сорбционного фронта. При изменении концен трации y в формирующемся фронте от 0 до 1 скорость движения соотве ствующих концентраций будет изменяться от u до нуля. А так как в пр деле при $t \to \infty$ все точки фронта должны приобрести постоянную ск рость движения $v(0 \leqslant v \leqslant u)$, то отсюда ясно, что часть точек фронта, дл которых y велико, будет двигаться с ускорением, и другая часть точе для которых y мало, будет двигаться с замедлением.

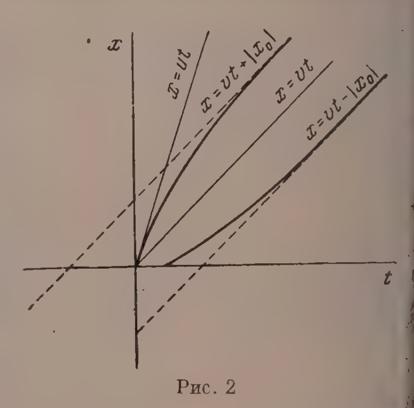


Рис. 2

Каждой точке формирующегося фронта будет соответствовать св уравнение движения и своя асимптота (12). Для малых концентраций в личина x_0 в уравнении асимптоты будет положительна, для больших ко центраций — отрицательна.

Поясним сказанное при помощи рис. 2, на котором показан характ

движения двух точек фронта. Для одной из них с концентрацией y' величина $x_0(y') \geqslant 0$ и соответствующая кривая движения этой точки y' будет выпуклой, так как только, будучи выпуклой, она сможет иметь своей асимптотой прямую $x = vt + |x_0|$. Для другой точки фронта с концентрацией y'' величина $x_0(y'') < 0$ и соответствующая кривая движения должна быть вогнутой, так как только при этом условии она сможет иметь своей асимптотой прямую $x = vt - |x_0|$. Наконец, мы приходим еще к одному важному результату. Так как среди точек фронта одна часть точек фронта движется с замедлением, а другая — с ускорением, причем скорость тех и других приближается к постоянной скорости v, то среди точек фронта обязательно должна быть единственная точка $\overline{y}$, которая вскоре после начала процесса будет двигаться с постоянной скоростью v. Уравнение движения этой точки, следовательно, будет $x = vt$. Это уравнение совпадает с асимптотическим уравнением движения стационарного фронта только в том случае, если в последнем положить $x_0 = 0$.

Поэтому уравнение движения стационарного фронта может быть использовано для определения особой точки фронта с концентрацией $\overline{y}$. Для этого в уравнении (14) принимаем $x_0 = 0$ и решаем уравнение

$$\psi(y) = \frac{k \ln(1-\overline{y}) - \ln \overline{y}}{1-k} - 1 = 0. \tag{15}$$

Это логарифмическое уравнение не разрешается в явном виде относительно концентрации $\overline{y}$, но легко разрешается относительно константы ионного обмена

$$k = \frac{\ln \overline{y} + 1}{\ln(1-\overline{y}) + 1}. \tag{16}$$

Зная ее, концентрацию $\overline{y}$ можно определить табличным или графическим способом. Так как стационарный фронт сорбции устанавливается только при $0 \leqslant k < 1$, то из (16) следует, что $1/e \leqslant \overline{y} < 0{,}5$, т. е. $\overline{y}$ изменяется в довольно узком интервале: $0{,}368 \leqslant \overline{y} < 0{,}5$.

Концентрацию $\overline{y}$ можно рассматривать как среднюю эффективную концентрацию, которой соответствует средняя эффективная ширина зоны сорбции (рис. 1):

$$\overline{x} = vt = \int_0^1 x dy. \tag{17}$$

Можно также показать, что профиль стационарного фронта имеет точку перегиба:

$$y_n = \frac{1 - \sqrt{k}}{1 - k}. \tag{18}$$

Концентрационные точки $\overline{y}$ и y_n в общем случае не совпадают. Лишь в пределе при $k = 1$ имеем $\overline{y} = y_n = 0{,}5$. Так как $0 \leqslant k < 1$, то точка перегиба будет лежать в интервале $0{,}5 \leqslant y_n < 1$. Важно отметить, что $\overline{y}$ и y_n зависят только от константы ионного обмена.

Уравнение движения стационарного фронта (11) может быть использовано для вывода формулы защитного действия сорбционного фильтра по Н. А. Шилову [2].

Из (11) следует

$$t = \frac{1+h}{hu} x - \frac{1}{h\beta}\left[\frac{k \ln(1-y) - \ln y}{1-k} - 1\right]. \tag{19}$$

Пусть имеется колонка длиной L, и концентрация иона на выходе колонки определяется с точностью до y_i. Тогда на основании (19) получим

следующую формулу защитного действия ионообменного сорбционного фильтра:

$$\Theta = \frac{1+h}{hu} L - \frac{1}{h\beta}\left[\frac{k\ln(1-y_i) - \ln y_i}{1-k} - 1\right]. \qquad (20)$$

В этой формуле коэффициент при L представляет коэффициент защитного действия, а второй член формулы является величиной потери времени защитного действия согласно терминологии Н. А. Шилова.

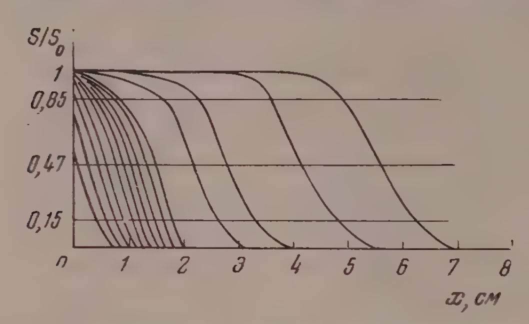


Рис. 3. Динамические кривые распределения меченого иона рубидия в колонке NH_4-обменной КУ-2 при $h = 0{,}018$

Сравним изложенные теоретические результаты с экспериментальными данными, полученными при помощи радиохроматографического метода.

В одном из опытов нами исследовалась динамика ионообменной сорбции меченых ионов рубидия на колонке NH_4-обменной смолы КУ-2. В качестве радиоактивного индикатора применялся изотоп рубидия Rb^{86}. Была принята методика, описанная ранее [1].

Условия опыта характеризовались следующими данными: вес абсолютно сухой смолы в колонке 0,75 *г*; высота колонки сорбента 11 *см*; полное сечение колонки 0,19 *см*^{2}; исходная концентрация раствора меченого хлористого рубидия 0,05 *мг-экв/мл*; ионное отношение 0,018; константа ионного обмена $k_{NH_4, Rb} = 0{,}7$. Средняя скорость потока раствора над слоем сорбента была 4 *см/мин*. Для того чтобы проследить процесс формирования фронта, раствор хлористого рубидия сначала вводили в колонку порциями по 1 *мл*, и после введения каждой порции при помощи счетчика исследовали распределение меченого рубидия вдоль колонки. В дальнейшем были получены динамические кривые распределения после пропускания через колонку 15, 20, 30 и 40 *мл* раствора.

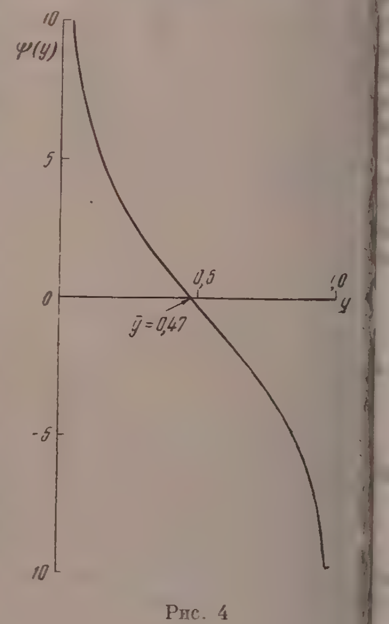
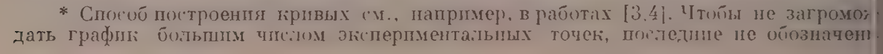


Рис. 4

Динамические кривые распределения меченого рубидия на разных стадиях динамической сорбции, представлены на рис. 3*.

Согласно теории [1] кривые распределения иона в составе раствора и в составе сорбента при режиме параллельного переноса подобны. Получающаяся на опыте суммарная кривая распределения (состав раствора плюс состав сорбента) будет также подобна кривым распределения иона в растворе и в сорбенте. Так как в данном опыте $h \ll 1$, то представленные на рис. 3 динамические кривые практически отражают распределение иона рубидия в составе сорбента.

Можно ожидать, что процессы формирования фронтов сорбируемого вещества, как в составе раствора, так и в составе сорбента, подчиняются одной и той же качественной закономерности. Как было выяснено выше



* Способ построения кривых см., например, в работах [3,4]. Чтобы не загромождать график большим числом экспериментальных точек, последние не обозначены.

:реди точек фронта есть одна, которая движется вскоре после начала процесса с постоянной скоростью. Положение этой точки согласно (15) зависит только от константы ионного обмена. Нам нужно определить среднюю эффективную концентрацию во фронте $\bar{y}$, соответствующую этой точке. Концентрацию $\bar{y}$ определим графическим способом.

На рис. 4 построена функция $\psi(y)$ при $k = 0,7$. Искомая концентрация определяется как точка пересечения кривой $\psi(y)$ с осью y. В данном случае получаем $\bar{y} = 0,47$. Рассмотрим движение концентрационной точки, для которой $y = n/n_0 \approx N/N_0 \approx S/S_0 = 0,47$, а также движение еще двух точек фронта, для которых $y = 0,15$ и $0,85$.

На рис. 3 проведены три параллельные прямые $S/S_0 = 0,15$; $0,47$; $0,85$, пересекающие динамические кривые распределения меченого рубидия. По этим точкам пересечения можно построить графики движения трех выбранных точек фронта, что и сделано на рис. 5.

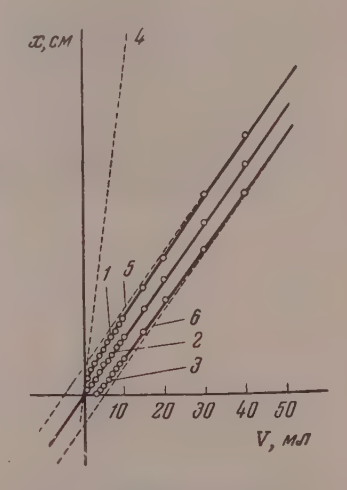


Рис. 5. Графики движения в колонке NH_4-обменной КУ-2 точек фронта сорбции меченого иона рубидия для которых (сплошные линии) *1* — $S/S_0 = 0,15$; *2* — $S/S_0 = 0,47$; *3* — $S/S_0 = 0,85$. Пунктирные прямые: *4* — график движения точки, для которой $S/S_0 = 0$; *5* — асимптота $x_{0,15} = 0,14V + 0,69$; *6* — асимптота $x_{0,85} = 0,14V - 0,69$

Покажем, как будут расположены кривые движения трех концентрационных точек фронта относительно соответствующих им асимптотических прямых, характеризующих движение стационарного фронта.

Из рис. 5 видно, что точка, для которой $\bar{y} = 0,47$, фактически с самого начала процесса движется вдоль колонки с постоянной скоростью. В наших опытах скорость движения точек фронта мы характеризовали величиной x/V, где V — объем вливаемого в колонку раствора. Скорость движения зоны, соответствующей концентрации $y = 0,47$, это есть скорость движения стационарного фронта.

При введении в колонку 40 *мл* раствора точка соответствующей концентрации $S/S_0 = 0,47$ прошла расстояние вдоль колонки 5,6 *см*. Поэтому скорость движения стационарного фронта будет

$$\frac{x}{V} = \frac{5,6}{40} = 0,14 \text{ см/мл}, \tag{21}$$

Как уже было показано [1],

$$\frac{x}{V} = \frac{1}{Q}\,\frac{1}{1+h}. \tag{22}$$

Отсюда можно определить свободное сечение фильтрации:

$$Q = \frac{hV}{x(1+h)} = \frac{0,018 \cdot 40}{5,6\,(1+0,018)} \approx 0,13 \text{ см}^2. \tag{23}$$

Так как $t = V/uQ$, то уравнение движения стационарного фронта (11) можно записать в следующем виде:

$$x = \frac{h}{1+h}\,\frac{V}{Q} + \frac{u}{\beta}\,\frac{1}{1+h}\left[\frac{k\ln(1-y) - \ln y}{1-k} - 1\right]. \tag{24}$$

Первый член этого уравнения известен; согласно (21) и (22) имеем

$$\frac{h}{1+h}\,\frac{V}{Q} = 0,14V. \tag{25}$$

Остается определить динамическую константу u/β. Эту константу легко определить по способу, применявшемуся ранее [1]:

$$\frac{u}{\beta}=\frac{1-k}{1+k}(1+h)\,\delta\,\frac{1}{\ln(S_0-S_i)/S_i}\,, \qquad (26)$$

где δ — ширина стационарного фронта.

Примем условно за ширину стационарного фронта расстояние

$$\delta = x_{0,15}-x_{0,85}. \qquad (27)$$

На рис. 3 и 5 видно, что две последние кривые ($V=30$ и 40 *мл*) являются практически уже кривыми стационарного фронта. По этим кривым находим, что $\delta = x_{0,15}-x_{0,85}=1,4$ *см*. Итак, получим

$$\frac{u}{\beta}=\frac{1-0,7}{1+0,7}(1+0,018)\,1,4\cdot\frac{1}{\ln(0,85/0,15)}=0,14 \text{ см}. \qquad (28)$$

Это значение динамической константы u/β согласуется с ранее полученными значениями этой величины в опытах со смолой КУ-2 [1,5]. Согласуется также с ранее полученными значениями величина константы скорости сорбции β. Так как $Q_0=0,19$ *см²*, $Q=0,13$ *см²*, то скорость потока в слое сорбента будет равна 5,8 *см/мин*. Искомое значение константы β будет

$$\beta=\frac{5,8}{0,14\cdot 60}=0,69 \text{ сек}^{-1}. \qquad (29)$$

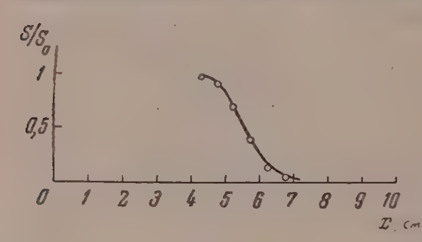


Рис. 6

Теперь, зная все необходимые константы, легко получить искомое уравнение движения стационарного фронта для данного опыта

$$x=0,14V+0,14\left[\frac{0,7\ln(1-y)-\ln y}{0,3}-1\right]. \qquad (30)$$

Уравнения асимптот для трех выбранных точек фронта будут:

$$x_{0,15}=0,14V+0,69;$$
$$x_{0,47}=0,14V; \qquad (31)$$
$$x_{0,85}=0,14V-0,69.$$

Соответствующие асимптоматические прямые изображены на график рис. 5. Этот график иллюстрирует справедливость теоретических пред ставлений о характере движения различных точек фронта на различны стадиях динамики ионообменной сорбции.

Экспериментальные точки на рис. 5 в области стационарного режим перемещения фронта ($V=30$ и 40 *мл*) хорошо ложатся на рассчитанны асимптотические прямые.

Пользуясь уравнением (30), можно рассчитать профиль фронта сор ционной волны, а также определить положение фронта в колонке. Тако расчет был произведен для момента, когда через колонку был пропуще раствор объемом $V=40$ *мл*. На рис. 6 сплошной линией показана теор тическая кривая, и там также нанесены экспериментальные точки.

Как видно, согласие теории с опытом можно признать удовлетвор тельным.

В заключение автор выражает глубокую благодарность О. М. Тоде за ценные советы и внимание.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрено уравнение движения стационарного фронта при динамической ионообменной сорбции одновалентных ионов.

2. При помощи радиохроматографического метода проведена экспериментальная проверка уравнения движения стационарного фронта. Экспериментальные результаты согласуются с теорией.

Московский институт инженеров водного хозяйства им. В. Р. Вильямса

Поступила
10.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Тодес, В. В. Рачинский, Журн. физ. химии, 29, 1591, 1955.
2. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь, С. А. Вознесенский, ЖРХО, 61, 1107, 1929.
3. Е. Н. Гапон, Д. Д. Иваненко, В. В. Рачинский. ДАН, 95, 567, 1954.
4. В. В. Рачинский, Сборник «Теория и практика применения ионообменных материалов», Изд-во АН СССР, 1955.
5. В. В. Рачинский, О. М. Тодес, Журн. физ. химии, 30, 407, 1956.

THE THEORY OF THE DYNAMICS OF ION EXCHANGE

VI. EQUATION FOR THE MOVEMENT OF THE STEADY FRONT

V. V. Rachinskiĭ

Summary

Extending the earlier reported theory of ion exchange dynamics an equation has been given for the movement of the steady front in the dynamic sorption of univalent ions. The theoretical results were tested experimentally with the aid of a radiochromatographic method. The experimental and theoretical results are in good agreement with each other.

О ПРИРОДЕ ТОРМОЗЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

II. ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ИОННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ

М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова

В предыдущей статье мы уже останавливались на основных положениях теории адсорбционной химической поляризации [1] Существенные дополнения в теорию действия добавок были внесены А. Н. Фрумкиным [2]. В последнее время появился также ряд других экспериментальных и теоретических работ, посвященных рассмотрению механизма и особенностей тормозящего действия поверхностно-активных веществ [3]. Настоящая статья посвящена проверке правильности отдельных работ и уточнению механизма влияния добавок на электродные процессы.

Существо замечаний А. Н. Фрумкина сводилось к утверждению, что в ряде случаев торможение электродных реакций адсорбционными пленками может быть рассмотрено в рамках теории замедленного разряда. С этим выводом нельзя не согласиться. Еще в 1939 г. предположение о повышении энергии активации разряда при адсорбции добавок высказывалось нами при изучении влияния технической крезолсульфоновой кислоты на электрокристаллизацию олова [4]. В дальнейшем наше внимание было обращено в основном на рассмотрение случаев наибольшего торможения электродных процессов, продолжающегося во всей области потенциалов, соответствующих устойчивому существованию адсорбционных слоев. Значительное увеличение тока здесь наблюдалось лишь по мере понижения поверхностной плотности пленки при приближении к потенциалу десорбции $\varphi_{дес}$. Нами подробно рассматривались случаи, характеризующиеся наличием значительно меньшего, чем диффузионный, предельного тока, почти не изменяющегося с поляризацией вплоть до достижения $\varphi_{дес}$ (разряд ионов Cd^{++} и Bi^{+++} на Hg в присутствии трибензиламина), и наличием очень низкого, но постепенно возрастающего с поляризацией тока (выделение меди из растворов насыщенных β-нафтолом, тимолом и дифениламином) [5].

Наблюдаемая при этом картина характеризуется наличием низкого, мало меняющегося с потенциалом «адсорбционного» предельного тока и его повышения при приближении к потенциалу десорбции. Величина же возникающей химической поляризации в первом приближении оказывалась равной разности между потенциалом десорбции и равновесным потенциалом процесса, а величина тока в области устойчивого существования адсорбционной пленки часто была в десятки раз ниже предельного тока диффузии. В отдельных случаях это понижение тока было менее значительным.

Как нами указывалось ранее [1], причиной такого замедления электродной реакции является образование дополнительного потенциального барьера, связанного с затруднениями проникновения разряжающихся ионов через адсорбционный слой. Близость поляризации к разности $\varphi_{дес} - \varphi_p$ при этом указывала на значительную величину барьера или его размещение в основном вне двойного электрического слоя.

В ряде случаев резкое увеличение тока с изменением потенциала наступает значительно раньше, чем достигается потенциал десорбции добавок: например, разряд ионов меди в присутствии камфоры, тимола, три

бензиламина и др. [6], что не нашло объяснения в наших работах. Подобная зависимость тока от поляризации может являться следствием непосредственного влияния электрического поля двойного слоя на проникновение иона через адсорбционную пленку и его разряд по А. Н. Фрумкину [2]. Совершенно естественно, что проникновение через адсорбционный слой и разряд при этом рассматриваются как единый акт. Кинетическое уравнение для общего типа реакции разряда частиц $Me^{+n} + me \rightarrow Me^{+(n-m)}$ с учетом адсорбции и строения двойного слоя по А. Н. Фрумкину может быть записано в следующем виде:

$$i = k_1 e^{-\alpha m (\varphi - \psi_1) F/RT} \cdot e^{-n\psi_1 F/RT} \cdot c_{Me^{+n}} - k_2 e^{+(1-\alpha)(\varphi-\psi_1) mF/RT} e^{-(n-m)\psi_1 F/RT} c_{Me^{+(n-m)}}, \qquad (1)$$

где $k_1 = kf(\Gamma) = ke^{-w_0/RT}$ является функцией энергии активации проникновения ионов через адсорбционный слой w_0 и характеризует скорость разряда при нулевом значении перепада потенциала в гельмгольцевской части двойного слоя.

Для достаточно высоких катодных поляризаций, пренебрегая скоростью обратной реакции, получим

$$i = k_1 e^{-\alpha m (\varphi - \psi_1) F/RT} e^{-n\psi_1 F/RT} c_{Me^{+n}};$$

отсюда

$$\eta = \varphi_p - \varphi = a - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{mF} \ln c_{Me^{+n}} + \frac{RT}{\alpha mF} \ln i + \frac{n - \alpha m}{\alpha m} \psi_1$$

или для $m = n$ ($Me^{+n} + ne \rightarrow Me$)

$$\eta = a - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{RT}{nF} \ln c_{Me^{+n}} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i + \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \psi_1.$$

Как нетрудно видеть, величина поляризации зависит как от высоты потенциального барьера проникновения через адсорбционный слой $a = \mathrm{const} + w_0/\alpha mF$), так и от значения ψ_1-потенциала, который может меняться при адсорбции добавок ионного типа. Так, например, в случае разряда катионов, введение в раствор сульфата тетрабутиламмония вследствие адсорбции катиона $([C_4H_9)_4N]^+$ должно приводить к смещению ψ_1-потенциала в положительную сторону и, следовательно, к увеличению поляризации; наоборот, адсорбция анионов оказывает обратное действие. Однако эти эффекты могут в значительной мере перекрываться затруднениями, связанными с проникновением разряжающихся ионов через адсорбционный слой, которые, как мы считаем, в ряде случаев должны являться определяющими степень необратимости электродной реакции.

В отдельных работах Б. Н. Кабанова [7], З. А. Иофа и сотрудников [8], Т. А. Крюковой и А. П. Мартиросяна [9] утверждается, что действие адсорбционных ионных слоев на разряд определяется в основном изменением ψ_1-потенциала. Однако весьма маловероятно, что наблюдаемые, например, нами исключительно большие значения поляризации, которые в отдельных случаях достигают одного и более вольта (разряд Bi^{+++}, Pb^{++} и Cd^{++} в присутствии в кислом растворе трибензиламина), являлись бы следствием повышения только, или даже главным образом, ψ_1-потенциала. Вместе с тем в литературе нет достаточных данных о прямых измерениях ψ_1-потенциала на ряде электродов, в особенности для адсорбции ионных поверхностно-активных веществ, а имеющиеся противоречат вышеуказанному [6]. Простой же обратный расчет изменения ψ_1-потенциала по результатам измерения поляризации, естественно, не может являться подтверждением высказанного указанными выше авторами предположения.

Раздельная оценка каждого из слагающих торможения может быть произведена на основании сравнения поляризации при разряде соответственно катионов, анионов и нейтральных частиц на электродах, покрытых адсорбционным слоем поверхностно-активных веществ ионного типа.

В качестве такого примера нами изучалось катодное восстановление цистина в кислой, нейтральной и щелочной средах. В силу амфотерных свойств цистина в растворе имеется соответственно его катионная, нейтральная (амфи-ион) и анионная формы. Соответствующие полярографические кривые представлены на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, кривая

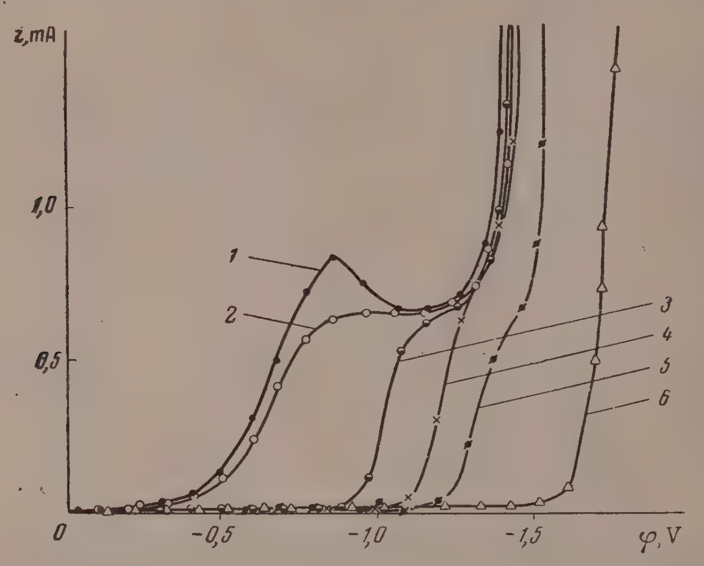


Рис. 1. Восстановление цистина в кислой среде. Состав электролита: цистин — 0,05 *моль/л*, H_2SO_4—1,0*N*; *1* — чистый раствор; *2* — с 0,01% желатины и эозина; *3* — насыщенный α-нафтолом; *4* — насыщенный камфорой; *5* — с 0,005 *моль/л* сульфата тетрабутиламмония; *6* — с 0,005 *моль/л* трибензиламина

восстановления цистина в цистеин представляет собой обычную волну с небольшим максимумом, подавляемым желатиной и эозином. Введение камфоры и α-нафтола (добавки молекулярного типа) приводит к значительному сдвигу волны в область отрицательных потенциалов. Границы торможения электродной реакции для обеих добавок расположены соответственно при потенциалах — 1,1 и — 1,25 V. Введение в качестве поверхностно-активных веществ сульфата тетрабутиламмония и трибензиламина приводит к еще большему торможению, заканчивающемуся лишь при потенциалах — 1,45 и — 1,7 V. В последнем случае кривая плавно переходит в водородную, вследствие чего можно лишь утверждать, что граница торможения восстановления цистина лежит не ближе — 1,7 V. Возможно, что при продолжающемся еще некотором торможении разряда цистина подъем кривой i/φ отражает увеличивающееся с поляризацией выделение водорода. Характерно, что введение ионных добавок приводит к сдвигу необратимых потенциалов выделения водорода, что не соблюдается в двух первых описанных выше случаях.

Рассмотрение кривых (рис. 1) показывает, что восстановление цистина в кислых растворах в большей степени тормозится добавками поверхностно-активных веществ катионного типа, в несколько меньшей — молекулярными.

То обстоятельство, что величины поляризаций в обоих случаях сравнимы, в то время как значительное изменение ψ_1-потенциала при введении молекулярных добавок маловероятно, указывает на то, что основным фактором, обусловливающим торможение разряда, по-видимому, будет появление указанного выше пограничного потенциального барьера.

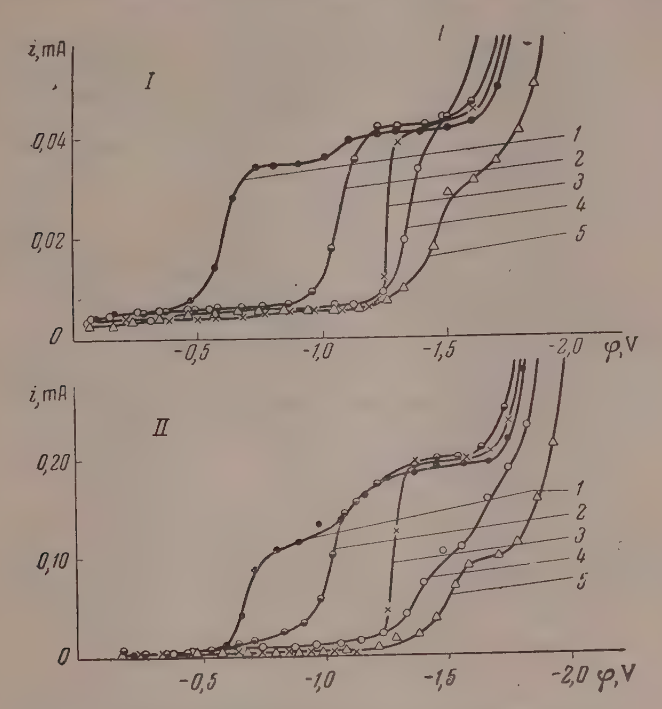


Рис. 2. Восстановление цистина: *I* — в нейтральной (1 *N* Na_2SO_4), *II* — в щелочной (1*N* Na_2SO_4 + 0,1 KOH) средах. Растворы насыщены по отношению к цистину: *1* — чистый раствор; *2* — насыщенный α-нафтолом; *3* — насыщенный камфорой; *4* — с 0,005 *моль/л* сульфата тетрабутиламмония; *5* — с 2 *г/л* «выравнивателя А»

Что касается все же значительно большей области торможения для ионных добавок, то последнее легко объясняется сдвигом области адсорбции поверхностно-активных веществ катионного типа в сторону более отрицательных значений φ. Действительно, значения $\varphi_{дес}$ α-нафтола, камфоры, тетрабутиламмония и трибензиламина с Hg соответственно составляют — 1,2,—1,3—1,5, —1,8 V, в то время как указанные выше потенциалы конца торможения восстановления цистина из растворов с теми же добавками были равны —1,1; —1,25; —1,45; —1,7 V.

Можно, таким образом, утверждать, что для изучения добавок практически реализуется случай, когда торможение наблюдается во всей области адсорбции (большой потенциальный барьер).

Обратимся к рассмотрению катодного восстановления цистина из нейтральных растворов (рис. 2, *I*). Поскольку изменение ψ_1-потенциала не должно отражаться на подходе к двойному слою незаряженных частиц, то поляризация процесса здесь не только не должна увеличиваться с отклонением ψ_1-потенциала в положительную сторону, но должна несколько уменьшаться из-за изменения перепада потенциала в гельмгольцевской обкладке двойного слоя. Кинетическое уравнение в этом случае приобре-

тает вид:

$$i = k_1 e^{-\alpha m(\varphi-\psi_1)F/RT}\,c$$

или

$$\eta = a - \frac{1-\alpha}{\alpha}\cdot\frac{RT}{mF}\ln c + \frac{RT}{\alpha mF}\ln i - \psi_1.$$

Таким образом, если принимать во внимание только действие ψ_1-потенциала, то образование адсорбционного слоя катионов при прочих равных условиях должно приводить к ускорению электродной реакции. Данные рис. 2 противоречат этому выводу. Резкое торможение процесса здесь наблюдается не только при введении камфоры или α-нафтола, но и при добавлении тетрабутиламмония и «выравнивателя А» — типичных поверхностно-активных веществ катионного типа*.

Поскольку в нейтральном растворе цистина должны быть не только молекулы, но и амфи-ионы, что должно было осложнить картину тормозящего действия, нами также изучалось действие поверхностно-активных веществ на восстановление цистина в щелочной среде, где следовало ожидать наличия только анионной формы.

Представленные на рис. 2, *II* кривые указывают на значительное торможение процесса восстановления цистина обеими упомянутыми выше добавками. Между тем приложение уравнения (1) к последнему случаю приводит к зависимости:

$$\eta = a - \frac{1-\alpha}{\alpha}\,\frac{RT}{mF}\ln c_{\mathrm{A}}^{-n} + \frac{RT}{\alpha mF}\ln i - \frac{n+\alpha m}{\alpha m}\cdot\psi_1,$$

согласно которой смещение ψ_1-потенциала в положительную сторону должно еще более резко ускорить процесс.

Таким образом в случае цистина уменьшение скорости электродного процесса не может в основном определяться изменением ψ_1-потенциала. Влияние последнего может лишь несколько изменять величину торможения, связанную с малой проницаемостью основного потенциального барьера.

Действие добавок на восстановление нейтральных веществ нами рассмотрено на примерах восстановления нитробензола и нитрофенола, а также малеиновой и фумаровой кислот.

В первых двух случаях тормозящее действие как молекулярных, так и ионных слоев невелико. Как правило, значительное торможение адсорбционным слоем катионов начинается на несколько десятых вольта правее обратимого потенциала и продолжается до более отрицательных значений φ, чем в случае молекулярных добавок. Незначительная величина потенциального барьера здесь обусловливает резкое увеличение тока уже при небольших величинах поляризации.

В случае малеиновой и фумаровой кислот (рис. 3) торможение охватывает больший диапазон потенциалов. В отличие от восстановления цистина, сдвиг волны во всех случаях не достигает потенциала десорбции соответствующих добавок с ртути, что указывает на несколько меньшую величину потенциального барьера, которая все же является значительной. Потенциалы конца торможения (выход на предельный ток) для восстановления малеиновой кислоты составляют: для добавки α-нафтола и сульфата тетрабутиламмония —0,9 V, для камфоры и трибензиламина —1,1 V. Характерно, что в этом случае торможение, оказываемое пленкой камфоры больше, чем слоем адсорбированных ионов тетрабутиламмония, что указывает на специфичность тормозящего действия адсорбционных

* Влияние трибензиламина в нейтральном и щелочном электролитах не исследовалось из-за его практически полной нерастворимости в этих растворах.

пленок по отношению к той или иной электродной реакции. Качественно такой же является картина, наблюдаемая для восстановления фумаровой кислоты.

В одной из работ А. П. Мартиросян и Т. А. Крюковой [9] в качестве подтверждения своей точки зрения о том, что торможение электродных реакций при абсорбции ионных добавок является следствием изменения

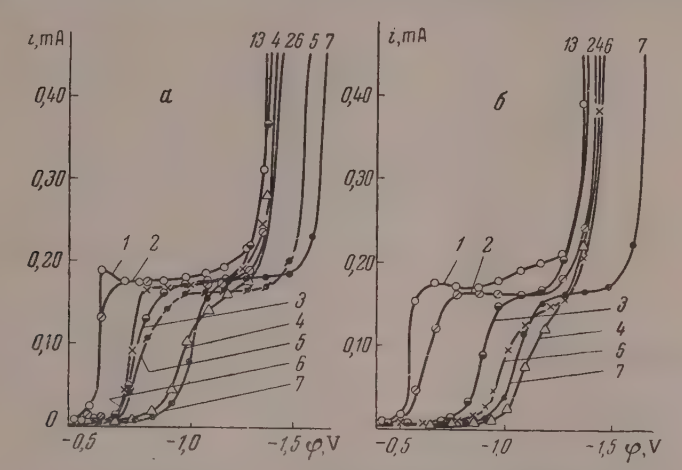


Рис. 3. Восстановление *а* — малеиновой и *б* — фумаровой кислот (концентрация 0,01 *моль/л*) в $1N$ H_2SO_4. *1* — чистый раствор; *2* — с 0,01% желатины; *3* — насыщенный α-нафтолом; *4* — насыщенный камфорой; *5* — с 0,05 *моль/л* сульфата тетрабутиламмония; *6* — с 2 *г/л* «выравнивателя А»; *7* — с 0,005 *моль/л* трибензиламина

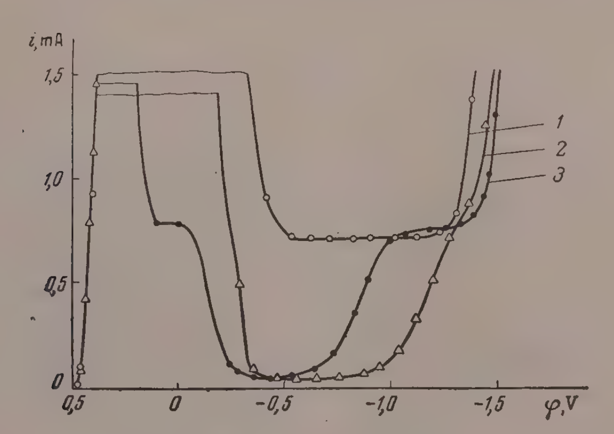


Рис. 4. Восстановление персульфата аммония (0,05 *моль/л*) в $1N$ H_2SO_4. *1* — чистый раствор; *2* — насыщенный камфорой; *3* — с 2 *г/л* «выравнивателя А»

ψ_1-потенциала, ссылаются на то, что восстановление персульфата не затормаживается при введении в электролит сульфата тетрабутиламмония. При этом авторы отмечают, что, согласно теории замедленного разряда, введение поверхностно-активных катионов должно приводить к облегчению подхода ионов $S_2O''_8$ к катоду вследствие изменения ψ_1-потенциала в положительную сторону.

Следует отметить, что предельный ток восстановления $(NH_4)_2S_2O_8$ при введении $[(C_4H_9)_4N]_2SO_4$ и, в особенности, трибензиламина вблизи точки нулевого заряда заметно понижается. Для последней из упомянутых выше добавок при $\varphi = -0,45$ V он понижается более чем вдвое, что отмечалось в одной из наших работ [6].

На рис. 4 и 5 представлены полярографические волны восстановления $(NH_4)_2S_2O_8$ и H_2O_2 как из чистых растворов, так и в присутствии добавок поверхностно-активных веществ молекулярного (камфора) и катионного (трибензиламин, «выравниватель А») типов.

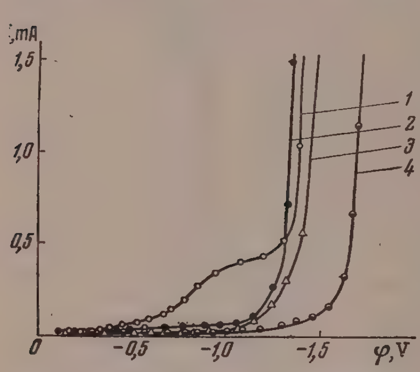


Рис. 5. Восстановление перекиси водорода ($c_{H_2O_2} = 0,05$ *моль/л*) в $1N$ H_2SO_4. *1* — чистый раствор; *2* — насыщенный камфорой; *3* — с 2 *г/л* «выравнивателя А»; *4* — с 0,005 *моль/л* трибензиламина

В обоих случаях введение добавок приводит к резкому торможению электродных процессов.

Все представленные опытные данные не могут быть истолкованы с точки зрения влияния ψ_1-потенциала на кинетику электродных реакций, поскольку в случае разряда анионов и нейтральных частиц возникающий при адсорбции поверхностно-активных катионов сдвиг ψ_1-потенциала в положительную сторону должен не тормозить, а ускорять электровосстановление.

Против этого предположения говорит также общность тормозящего действия молекулярных и ионных адсорбционных слоев и сохраняющаяся в последнем случае специфичность влияния добавок на тот или иной электродный процесс.

Таким образом возникающая при введении поверхностно-активных веществ ионного типа поляризация связана в основном с трудностями разряда восстанавливающегося вещества вследствие образования на границе раздела фаз упомянутого выше дополнительного потенциального барьера.

Влияние ψ_1-потенциала, которое было убедительно показано на разряде ионов водорода, здесь, по-видимому, играет второстепенную роль, лишь несколько изменяя в ту или иную сторону значения поляризации. Отсюда также следует, что изменение ψ_1-потенциала при введении добавок во многих случаях меньше соответствующих изменений поляризации.

В заключение несколько замечаний о природе потенциального барьера. А. Н. Фрумкиным в уравнение замедленного разряда была введена убывающая с адсорбцией функция f (Г), характеризующая проницаемость упоминаемого выше потенциального барьера. К сожалению, в трактовке природы этого барьера отдельные авторы допускают досадные неточности.

В предыдущем сообщении мы уже отчасти указывали на то, что Гейровский неправильно истолковывал высказанное нами предположение о барьере, как якобы о препятствии, затрудняющем диффузию ионов к двойному электрическому слою, вопреки неоднократно высказанному нами взгляду об активационном, а не диффузионном механизме проникновения ионов через адсорбционный слой.

Б. Н. Кабанов высказал предположение о том, что «влияние поверхностно-активных молекулярных веществ на скорость электродных процессов можно объяснить увеличением толщины двойного слоя и связанным с этим увеличением энергии активации разряда» [7]. Аналогичную точку зрения позднее высказали А. П. Мартиросян и Т. А. Крюкова [9].

Накопившийся с 1940 г. большой экспериментальный материал показал, что только одно такое предположение не в состоянии объяснить ни размеры, ни специфичность действия поверхностно-активных веществ на различные электродные процессы. То обстоятельство, что одни и те же адсорбционные слои являются совершенно проницаемыми для одних ионов и в то же время резко затормаживают разряд других, привело к необходимости учесть также и силу взаимодействия между разряжающимся ионом и материалом пленки. Отдельные закономерности, связывающие проницаемость ионов через такие пленки с радиусом негидратированного иона, его зарядом и поляризуемостью электронных оболочек, указывались в наших предшествующих работах. К этому можно, по-видимому, добавить, что склонность к образованию непрочных комплексных соединений, сольватов, с материалом пленки должна повышать ее проницаемость по отношению к разряжающемуся иону.

В случае ионных адсорбционных слоев при одноименном заряде адсорбированных и разряжающихся ионов тормозящее действие должно быть наибольшим, а при различном знаке заряда — относительно небольшим.

Наконец, следует отметить, что, за очень малым исключением, акт разряда и проникновения разряжающегося иона через адсорбционную пленку надо считать за единый акт.

В ряде случаев дополнительный потенциальный барьер, по-видимому, находится внутри двойного слоя, о чем можно судить по иногда слабой, иногда более резкой зависимости i от φ в области потенциалов, соответствующих практически неизменной структуре адсорбционного слоя, в других — наличие значительного по величине, но не изменяющегося с потенциалом предельного тока указывает на отсутствие прямого влияния электрического поля на скорость проникновения. Весьма характерен в этом отношении случай, описанный В. В. Лосевым, в котором оба эти механизма реализуются в одном и том же процессе, но при разных значениях потенциалов.

ВЫВОДЫ

1. Дана характеристка основных свойств потенциального барьера, проницаемость которого определяет скорость электровосстановления при заданных значениях электродного потенциала. Экспериментально подтверждено предположение А. Н. Фрумкина о том, что при не слишком большой величине потенциального барьера, расположенного внутри двойного слоя, тормозящее действие добавок может быть количественно описано уравнением замедленного разряда.

2. В свете теории замедленного разряда рассмотрены основные случаи влияния ионных адсорбционных слоев на скорость электровосстановления катионов, нейтральных частиц и анионов. На основании изучения влияния поверхностно-активных веществ катионного типа на восстановление цистина, нитропроизводных фенола и бензола, фумаровой и малеиновой кислот, персульфата аммония и перекиси водорода установлено, что тормозящее действие адсорбционных слоев в случае адсорбции больших органических ионов определяется в основном не изменением ψ_1-потенциала, а повышением энергии активации, связанным с трудностями проникновения разряжающихся ионов через адсорбционный слой.

3. Высказано предположение о том, что изменение ψ_1-потенциала при образовании на электродах ионных адсорбционных слоев может быть значительно меньше соответствующих изменений поляризации.

Химико-технологический
институт им Ф. Э. Дзержинского
Днепропетровск

Поступила
13.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, **30**, 2236, 1956.
2. А. Н. Фрумкин, ДАН, **85**, 373, 1952.
3. Т. А. Крюкова, В. И. Мелик-Гайказян и А. П. Мартиросян, Тр. Совещания по электрохимии, 1953, стр. 315; А. П. Мартиросян и Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, **27**, 851, 1953; А. Г. Стромберг, М. С. Гутерман, Журн. физ. химии, **27**, 993, 1953; А. Г. Стромберг, Л. С. Загайнова, ДАН, **97**, 107, 1954; C. A. Discher a. F. C. Mathers, Journ. Electrochem. Soc., **102**, 387, 1955; Ю. Ю. Матулис, А. И. Бодневас, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 577, 1954; Д. Н. Грицан, Д. С. Шун, З. А. Диброва, Уч. зап. Харьк. ун-та, **50**. Тр. Н.-и. инт-та химии и хим. фак., **11**, 55, 1954; РЖХим, 13667, 1955; S. L. Bonting, B. S. Aussen, Rec. trav. chim., **73**, 455, 1954.
4. М. А. Лошкарев, О. А. Есин и В. И. Сотникова, Журн. общ. химии, **9**, 1412, 1939.
5. М. А. Лошкарев, ДАН, **62**, 729, 1950.
6. А. А. Крюкова и М. А. Лошкарев, Тр. Совещания по электрохимии, 1953, стр. 276.
7. Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, **14**, 1620, 1940.
8. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Н. Чистяков, Журн. физ. химии, **13**, 1105, 1939; В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Журн. физ. химии, **21**, 201, 1947.
9. А. П. Мартиросян и Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, **27**, 851, 1953

ON THE NATURE OF THE PASSIVATING ACTION OF SURFACE ACTIVE COMPOUNDS ON ELECTRODIC PROCESSES

II. THE SPECIFIC EFFECTS OF ADSORBED IONIC LAYERS

M. A. Loshkarev and A. A. Kryukova

Summary

The characteristics are given of the fundamental properties of the potential barrier, the permeability of which determines the rate of electroreduction at given electrode potentials. Frumkin's suggestion that at too high values for the potential barrier the passivating effect of the addition agents may be quantitatively described by the delayed discharge equation has been confirmed experimentally.

The major influences of the adsorbed ionic layers on the rate of the electroreduction of cations, neutral particles and anions have been examined in the light of the delayed discharge theory. On the basis of studies concerning the effect of surface active compounds of the cationite type on the reduction of cystine, of nitroderivatives of phenol and benzene, of fumaric and maleic acids, of ammonium persulfate and of hydrogen peroxide it was found that the passivating action of adsorbed ionic layers is determined not so much by changes in the ψ_1-potential as by increase in the activation energy associated with the difficulty of penetration of the discharging ions through the adsorbed layer.

It had been suggested that the change in the ψ_1-potential on formation of adsorbed ionic layers on electrodes is considerably less in the majority of cases than the corresponding changes in polarization.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

V. ГАЛОГЕНИДЫ МАГНИЯ

П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев и В. А. Наумов

Настоящая статья посвящена электронографическому определению конфигурации и геометрических параметров молекул галогенидов магния: MgF_2, $MgCl_2$ и $MgBr_2$, для которых нет соответствующих данных в литературе. Многократные попытки получить электронограммы паров йодистого магния окончились неудачей из-за разложения этого вещества при нагревании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались препараты: MgF_2 — продажный квалификации «ч» $MgCl_2$ (чистота 99,51%), полученный обезвоживанием водной соли в присутствии NH_4Cl [1]; $MgBr_2$ (чистота 99,59%) и MgJ_2 (чистота 99,78%), полученные по Н. И. Меншуткину [2] действием сухого брома (йода) на порошкообразный магний в абсолютном эфире с последующим осаждением соли абсолютным бензолом *.

Работа проводилась на новом электронографе с высокотемпературным испарителем, в котором нагрев ампулы с веществом осуществляется электронной бомбардировкой. Методика получения электронограмм паров описана в предыдущих статьях [3, 4]. Расшифровка электронограмм производилась по методу последовательных приближений и методу радиального распределения в варианте Уолтера — Бича.

От паров MgF_2 было получено 13 серий электронограмм по 2—3 снимка в серии при длинах волн электронов от 0,0394 до 0,0572 Å. Испарение вещества производилось из графитовой ампулы, при температурах примерно 1500—2000°. Защита эмульсии фотопластинок от действия светового излучения испарителя осуществлялась напыленным металлическим кальцием.

Полученные электронограммы имели по три, а некоторые по четыре интерференционных кольца, с быстро спадающей интенсивностью.

На рис. 1 приведены теоретические кривые интенсивности рассеянных электронов для линейной модели молекулы MgF_2: *а* — без учета и *б* — с учетом температурной поправки. Константа, входящая в температурный множитель и пропорциональная среднеквадратичному изменению межатомного расстояния, была рассчитана из значения частоты 718 $см^{-1}$ в спектре двухатомной молекулы MgF [5] и принималась одинаковой для обоих членов суммы в функции рассеяния. Как видно из рис. 1, введение температурной поправки приводит к лучшему согласованию теоретической и экспериментальной кривых, однако практически не отражается на значениях межатомных расстояний.

В табл. 1 приведены: визуально оцененные интенсивности $I(s)$, найденные значения s, рассчитанные величины $s_{теор}$ и межатомное расстояние r (Mg—F), вычисленное по методу последовательных приближений. Рассмотрение теоретических кривых распределения интенсивности рассеянных электронов, построенных для ряда моделей с различным углом F — Mg — F, показывает, что кривые для моделей с углом 150° и ниже не согласуются с экспериментальной кривой.

---

* Синтез указанных соединений выполнен на кафедре неорганической химии МГУ А. Савичем, В. Г. Княгининой и Н. И. Печеровой, которым выражаем нашу благодарность.

Из табл. 2, в которой приведены значения $r_{эксп}$ и $\Delta r_{эксп}$, характеризующие изменение расстояния Mg— F в зависимости от принятого валентного угла в модели, видно, что для моделей с валентным углом 140° и ниже среднее отклонение $\Delta r_{эксп}$ значительно выше, чем для моделей с углом 150—180°. Таким образом точность в определении угла F — Mg — F в молекуле MgF_2 следует оценить в ±30°. Кривая радиального распределения для молекулы MgF_2 (рис. 2) имеет хорошо выраженные пики при значениях r 1,78 и 3,52 Å, что находится в хорошем согласии с данными,

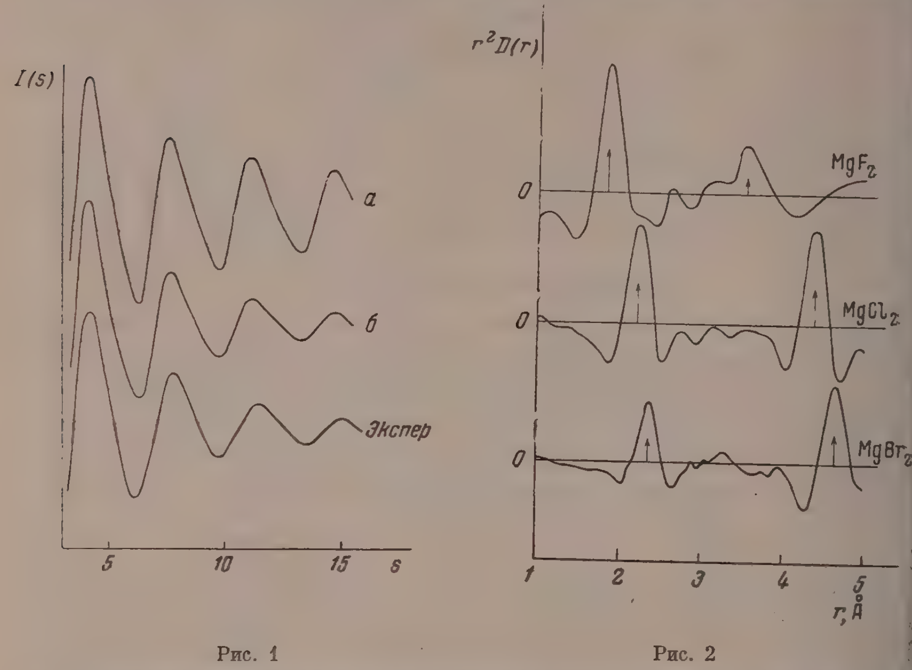


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Теоретические кривые интенсивности для молекулы MgF_2: *а* — без учета температурного множителя; *б* — с учетом температурного множителя и экспериментальная кривая

Рис. 2. Кривые радиального распределения для молекул исследованных галогенидов магния

полученными по методу последовательных приближений для линейной молекулы.

От паров хлористого и бромистого магния было получено по 10 серий электронограмм при длинах волн электронов 0,0437—0,0604 Å и 0,0485—0,0601 Å, соответственно, без защиты эмульсии фотопластинок от действия излучения испарителя, поскольку при температурах опыта (500—600° С) для $MgBr_2$ и 700—800° С для $MgCl_2$ световое излучение испарителя незначительно.

Вследствие большой гигроскопичности хлористого и бромистого магния загрузка ампулы испарителя исследуемым веществом производилась в сухой камере типа СК-1 (завода «Платиноприбор»). После извлечения из сухой камеры ампула вставлялась в испаритель, который сразу же присоединялся к диффракционной камере электронографа. При этом время контакта вещества через сопло ампулы диаметром 0,3 *мм* с атмосферным воздухом не превышало 2—3 мин. Вследствие этого гидролиз вещества не мог быть значительным, а образующееся при этом небольшое количество основных солей из-за их меньшей летучести не могло повлиять на диффракционную картину исследуемых веществ.

Электронограммы паров $MgCl_2$ имели до пяти диффракционных колец с отчетливо выраженной ступенькой интенсивности с внешней стороны

· первых двух колец, которая постепенно сглаживается в последующих кольцах (см. экспериментальную кривую рис. 3). Теоретическая кривая для модели с валентным углом Cl — Mg — Cl, равным 180°, удовлетворительно согласуется с экспериментальной кривой, отличаясь от последней только слабее выраженными ступеньками интенсивности у первых двух колец. Это может быть связано с физиологическими свойствами глаза, а также, возможно, с тем, что уравнение, используемое при расчетах кривых интенсивности по методу последовательных приближений, недостаточно точно передает картину, визуально наблюдаемую на электронограмме.

Таблица 1

Молекула MgF_2; $a = 0{,}006$, $r_{теор} = 1{,}78$ Å

Макс	Мин.	Интенсивн.	$S_{теор}$	$S_{эксп}$	$\frac{S_{теор}}{S_{эксп}}$	$r_{эксп}$
1		+20	4,17	4,19	0,995	1,77
	2	— 8	6,29	6,21	1,013	1,80
2		+ 5	7,70	7,84	0,982	1,75
	3	— 3	9,81	9,73	1,008	1,79
3		+ 1,5	11,23	11,43	0,983	1,75
	4	— 1	13,36	13,42	0,996	1,77
4		+ 1	14,80	14,97	0,989	1,76
			Среднее значение		0,995	1,77
			Среднее отклонение		±0,009	±0,01

Таблица 2

Изменение расстояния MgF при варьировании угла F—Mg—F в молекуле MgF_2

Валентный угол	180°	170°	160°	150°	140°	130°	120°	110°	100°	95°	90°
эксп , Å	1,78	1,78	1,78	1,79	1,78	1,78	1,79	1,79	1,79	1,80	1,79
$r_{эксп}$, Å	0,016	0,018	0,016	0,010	0,030	0,050	0,050	0,050	0,040	0,040	0,040

Таблица 3

Молекула $MgCl_2$; $r_{теор} = 2{,}18$ Å

Макс.	Мин.	Интенсивн.	$S_{теор}$	$S_{эксп}$	$\frac{S_{теор}}{S_{эксп}}$	$r_{эксп}$
1		+15	3,37	3,38	0,997	2,17
	2	— 8	5,24	5,27	0,994	2,17
2		+ 7	6,26	6,24	1,003	2,19
	3	— 5	8,12	8,19	0,991	2,16
3		+ 4	9,14	9,12	1,002	2,18
	4	— 3	11,01	11,11	0,991	2,16
4		+ 2	12,03	12,02	1,001	2,18
	5	— 1	13,89	13,87	1,001	2,18
5		+ 1	14,92	14,82	1,007	2,20
			Среднее значение		0,999	2,18
			Среднее отклонение		±0,005	±0,01

Поскольку кривая интенсивности для модели с валентным углом в 160° уже не согласуется с экспериментальной кривой, точность в определении угла Cl — Mg — Cl следует оценить в ±10°.

Результаты расчета электронограмм паров $MgCl_2$ по методу последовательных приближений представлены в табл. 3. Из кривой радиального распределения (рис. 2), подтверждающей линейную конфигурацию молекулы $MgCl_2$, получены межатомные расстояния, совпадающие с найденными по методу последовательных приближений, а именно: r (Mg — Cl) = = 2,18 Å, r (Cl — Cl) = 4,36 Å.

Электронограммы паров $MgBr_2$ имели до девяти колец, интенсивность которых распределялась следующим образом: первый, третий, пятый, седьмой и девятый максимумы — интенсивные, а второй, четвертый, шестой и восьмой максимумы — малоинтенсивные; интенсивность максимумов монотонно спадает с ростом угла рассеяния; минимумы, предшествующие нечетным максимумам,— глубокие, а четным — неглубокие (см. экспериментальную кривую рис. 3). Экспериментально найденное распределение интенсивности рассеянных электронов хорошо воспроизводится теоретической кривой, построенной для модели с валентным углом Br — Mg — Br, равным 180°.

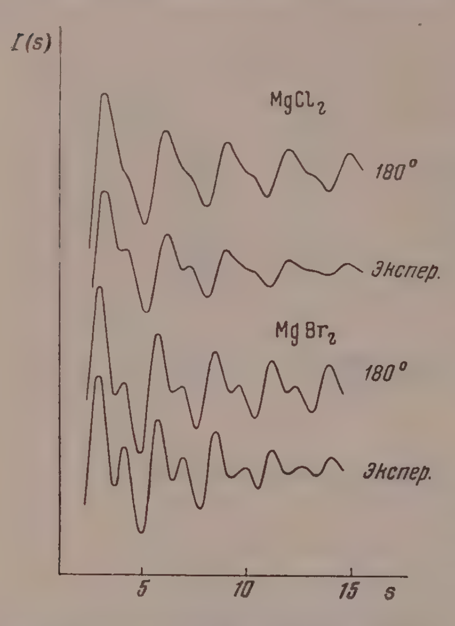


Рис. 3. Сопоставление теоретических и экспериментальных кривых интенсивности для молекул хлорида и бромида магния

В табл. 4 приведены визуально оцененные интенсивности $I(s)$, найденные значения $s_{эксп}$, рассчитанные величины $s_{теор}$, а также межатомное расстояние r (Mg — Br), полученное по методу последовательных приближений.

Относительно расчета молекулы $MgBr_2$ необходимо сделать следующие замечания.

Измерение малоинтенсивных четных максимумов и предшествующих им неглубоких минимумов из-за наличия фона на электронограммах затруднительно. Помимо этого, из-за размытости четных максимумов, в измерение последующих глубоких минимумов также вносится заметная ошибка. Этим объясняется некоторый разброс в значении $r_{эксп}$, что видно из последнего столбца табл. 4.

Интенсивные нечетные максимумы отчетливо выступают на электронограмме и поэтому промеряются более надежно, чем остальные элементы диффракционной картины.

Поэтому мы полагаем, что среднее значение r (Mg — Br), вычисленное по всем максимумам и минимумам, занижено, и более надежным является среднее значение r (Mg — Br) = 2,34 Å, вычисленное только по интенсивным нечетным максимумам.

Значение r (Mg — Br) = 2,34 Å подтверждается также кривой радиального распределения, имеющей отчетливые пики при значениях r, равных 2,34 и 4,63Å (рис. 2).

Из анализа теоретических кривых, построенных для моделей с различными углами Br — Mg — Br, следует, что точность в определении валентного угла в $MgBr_2$ следует оценить в ± 10°.

Таблица 4

Молекула $MgBr_2$; $r_{теор} = 2{,}33$ Å

Макс.	Мин.	Интенсивн.	$s_{теор}$	$s_{эксп}$	$\frac{s_{теор}}{s_{эксп}}$	$r_{эксп}$	$\Delta r_{эксп}$
1		+15	3,08	3,04	1,013	2,36	+0,05
	2	— 2	3,86	3,80	1,016	2,37	+0,06
2		+ 4	4,15	4,33	(0,958)	(2,23)	—
	3	—10	4,95	5,07	0,976	2,27	—0,04
3		+ 8	5,80	5,76	1,007	2,35	+0,04
	4	— 1,5	6,55	6,50	1,008	2,35	+0,04
4		+ 2	6,95	7,06	0,984	2,29	—0,02
	5	— 6	7,65	7,78	0,983	2,29	—0,02
5		+ 6	8,50	8,47	1,004	2,34	+0,03
	6	— 1	9,19	9,25	0,993	2,31	0,00
6		+ 0,5	9,64	9,85	0,979	2,28	—0,03
	7	— 3	10,35	10,59	0,977	2,28	—0,03
7		+ 3	11,20	11,27	0,994	2,32	+0,01
	8	— 0,5	11,92	12,06	0,988	2,30	—0,01
8		+ 0,3	12,34	12,68	0,973	2,27	—0,04
	9	— 1	13,06	13,31	0,981	2,29	—0,02
9		+ 1,5	13,89	13,97	0,994	2,32	+0,01
			Среднее значение		0,992	2,31	
			Среднее отклонение		±0,012		±0,03
			Среднее значение по нечетным максимумам			2,34	±0,01

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе впервые получены данные по конфигурации и геометрическим параметрам молекул парообразных галогенидов магния. Выполненное нами электронографическое исследование молекул MgF_2, $MgCl_2$ и $MgBr_2$ показывает, что все они имеют линейное строение.

Геометрические параметры изученных молекул галогенидов магния приведены в табл. 5.

Таблица 5

Геометрические параметры молекул галогенидов магния

Соединение	r (Mg—X), Å	Угол X—Mg—X
MgF_2	1,77±0,02	180°±30°
$MgCl_2$	2,18±0,02	180°±10°
$MgBr_2$	2,34±0,03	180°±10°

Отметим, что в двухатомной молекуле MgF по спектроскопическим данным [6] расстояние Mg — F равно 1,75 Å, что в пределах экспериментальной ошибки согласуется с нашими данными для расстояния Mg — F в трехатомной молекуле MgF_2.

При изучении строения молекулы MgF_2 были впервые получены электронографические данные для вещества с т. кип. выше 2000° С.

ВЫВОДЫ

Выполнено электронографическое исследование строения молекул трех галогенидов магния: MgF_2, $MgCl_2$ и $MgBr_2$. Установлена линейная конфигурация у всех изученных молекул и получены значения межатомных расстояний магний — галоген.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 14.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1947.
2. Б. Н. Меншуткин, Об эфиратах и других молекулярных соединениях бромистого и йодистого магния, 1907.
3. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, В. А. Наумов, Н. Г. Рамбиди, Журн. физ. химии, **30**, 155, 1956.
4. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, В. А. Наумов, Журн. физ. химии, **30**, 951, 1956.
5. C. Fowler, Phys. Rev., **59**, 645, 1941.
6. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, ИИЛ, М., 1949.

ELECTRON DIFFRACTION STUDIES OF MOLECULAR STRUCTURE

V. MAGNESIUM HALIDES

P. A. Akishin, V. P. Spiridonov, G. A. Sobolev **and** ***V. A. Naumov***

Summary

The experimental results are presented of an investigation into the structure of magnesium halides — the fluoride, chloride and bromide — obtained by the fast electron diffraction method. A linear structure has been assigned to the magnesium halides and the interatomic distances have been found for magnesium — halogen.

НАПРЯЖЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДОВ СВИНЦА И ТОРИЯ

М. В. Смирнов и Л. Е. Ивановский

В предыдущих наших исследованиях было установлено, что металли- ческий торий восстанавливает в хлоридных расплавах ионы Th^{4+} до Th^{2+}. Io мере восстановления потенциал погруженного в расплав индифферент- юго (молибденового, вольфрамового или угольного) электрода становится олее отрицательным, а потенциал ториевого — более положительным. lотенциалы этих электродов выравниваются, когда восстановление закан- ивается. При этом в расплаве устанавливается определенное для данной емпературы соотношение мольно-долевых концентраций ионов Th^{4+} и Th^{2+}:

$$\frac{[Th^{4+}]^2}{[Th^{2+}]} = \text{const}.$$

'то следует из равенства потенциалов индифферентного электрода:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Th^{4+}]}{[Th^{2+}]},$$

ториевого электрода:

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \ln [Th^{2+}].$$

Это обстоятельство не позволяет определять напряжение разложения трахлорида тория путем прямых измерений э. д. с. гальванического іемента:

$$Th \mid ThCl_4 \text{ (расплав)} \mid Cl_2, C,$$

тем более методом снятия I,V-кривых.

Однако нам представлялось возможным обойти это затруднение. Из- стно [1], что из чистых расплавленных солей, в которых концентрацион- я поляризация исключается, металлы осаждаются без видимой поляри- ции. Это свидетельствует о том, что в условиях высоких температур ктролиза расплавленных солевых электролитов разряд ионов на катоде чем не затруднен, т. е. происходит при потенциалах, близких к вновесным. Можно было ожидать, что и обратный процесс — анодное створение металлов в чистых расплавленных солях — также проте- ет без заметной поляризации, т. е. анодный потенциал близок к рав- весному потенциалу металла.

Если металлический ториевый электрод в чистом расплавленном тетра- оридe поляризовать анодно, то должно подавляться его восстанов- ие до дихлорида ($Th + Th^{4+} = 2\ Th^{2+}$) и идти растворение металла бразованием только ионов Th^{4+} [$Th - 4\,e = Th^{4+}$]. Согласно высказан- ну нами предположению потенциал такого электрода в момент выклю- ния поляризующего тока отвечает равновесному относительно четырех- ентных ионов:

$$Th - 4e \rightleftarrows Th^{4+} \text{ (расплав)}.$$

К сожалению, в литературе отсутствуют работы, посвященные изуче- о поляризации при анодном растворении металлов в чистых расплав-

ленных солях. Поэтому нужно было прежде всего показать, что анодная поляризация металлов в чистых расплавленных солях действительно отсутствует. Это было сделано нами на примере определения напряжения разложения расплавленного хлорида свинца, величина которого определена рядом авторов независимыми методами [2].

НАПРЯЖЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННОГО ХЛОРИДА СВИНЦА

Расплавленный хлорид свинца растворяет значительное количество металла. Лоренц [3] считал, что жидкий свинец образует эмульсию в расплавленной соли. Позднее Эйтель и Ланге [4] показали, что металл в расплаве находится не в форме коллоида, а в виде истинного раствора, образуемого в результате взаимодействия его с хлоридом. Г. Г. Уразов и А. С. Карнаухов [5] изучили систему $PbCl_2$— Pb методом термического анализа и показали, что металлический свинец частично растворяется в своих хлористых солях с образованием других соединений свинца, наличие которых не сказывалось на кривых охлаждения. С. В. Карпачев и О. Полторацкая [6] установили, что растворение свинца в его расплавленном хлориде сопровождается образованием одновалентных ионов субхлорида. В этом отношении свинец напоминает торий.

В литературе имеются довольно надежные данные по напряжению разложения расплавленного хлорида свинца. Согласно Лоренцу и Вельде [7] $\mathcal{E} = 1{,}6042 - 6{,}5 \cdot 10^{-4}\ t$(V); Гильдебранд и Руле [8] дают величину $\mathcal{E} = 1{,}6300 - 7{,}2 \cdot 10^{-4}\ t$(V); по данным Гильдебранда и Вахтера [9] $\mathcal{E} = 1{,}5856 - 6{,}25 \cdot 10^{-4}\ t$(V); Б. П. Артамонов [2] нашел, что $\mathcal{E} = 1{,}5668 - 5{,}88 \cdot 10^{-4}\ t$(V).

Экспериментальная часть

Измерения проводили в закрытой ячейке из тугоплавкого стекла в атмосфере чистого аргона. Устройство ячейки схематически изображено на рис. 1. Она представляла собой Н-образный сосуд. В одном из колен находился расплавленный свинцовый анод, токоподводом к которому служила вольфрамовая проволока, защищенная от контакта с электролитом фарфоровой трубкой. Хлорный электрод сравнения и катод помещали в другое колено ячейки. Катод представлял собой вольфрамовую проволоку. Выделяющийся во время электролиза свинец стекал с нее и собирался на дне прибора. Хлорный электрод находился в кварцевой пробирке, в дне которой было небольшое отверстие, закрытое асбестовой диафрагмой. Хлор, получаемый в специальном приборе электролизом расплавленного хлорида свинца, продувался через трубку из спектрально чистого углерода. Электролитом служил чистый расплавленный хлорид свинца, заполняющий все отделения ячейки и в том числе кварцевую пробирку с хлорным электродом.

Ячейку помещали в массивный металлический блок, нагреваемый в электропечи с автоматическим регулированием температуры. Температуру электролита в ячейке измеряли погруженной в расплав хромель-алюмелевой термопарой и поддерживали постоянной при заданной величине в пределах ±0,8° С.

Измерения начинали после того, как устанавливалась требуемая температура. В первых опытах поляризацию свинцового анода измеряли шлейфным осциллографом по отношению к хлорному электроду, меняя плотность тока от 1 до 1000 mA/$см^2$. Опыты показали, что во всем исследованном интервале плотностей тока потенциал свинцового анода оставался неизменным в пределах точности измерений с шлейфным осциллографом (±0,01 V). На осциллограммах не было заметного спада потенциала в течение нескольких секунд после выключения поляризующего тока. Это обстоятельство позволило провести более точные измерения потенциала свинцового электрода потенциометром с коммутатором.

Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 2 представлены поляризационные кривые свинцового анода в чистом расплавленном хлориде, снятые при разных температурах. Потенциал свинцового анода относительно хлорного электрода измеряли при помощи шлейфного осциллографа в момент выключения поляризующего тока, плотность которого менялась от 0,001 до 1 A/$см^2$. Как видно, свинцовый анод растворяется без видимой поляризации, особенно при высоких плотностях тока, когда полностью подавляется реакция восстановления:

$$Pb + Pb^{++} = 2Pb^{+}.$$

На рис. 3 графически представлена найденная нами температурная зависимость э. д. с. ячейки:

$$Pb \mid PbCl_2 \text{ (расплав)} \mid Cl_2, C.$$

Она была измерена в интервале 530—650° С потенциометром, используя для прерывания поляризующего тока коммутатор. Плотность тока при анодной поляризации свинцового электрода была равна 0,2 А/*см*². Экспериментальные точки довольно близко укладываются по прямой, описываемой уравнением:

$$\mathcal{E} = 1{,}592 - 6{,}38 \cdot 10^{-4}\, t\,(\mathrm{V}).$$

В эту величину наряду с электрохимической разностью потенциалов входит термо-э. д. с. между вольфрамовым токоподводом к свинцовому

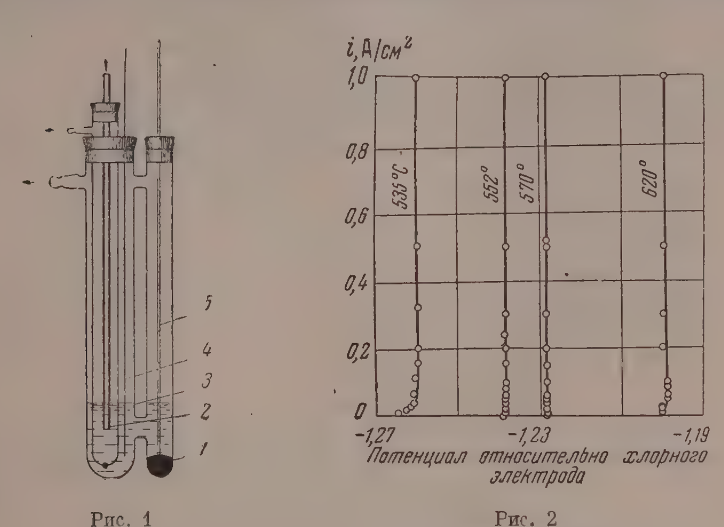


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Ячейка для измерения напряжения разложения. *1* — свинцовый электрод; *2* — хлорный электрод; *3* — электролит; *4* — вспомогательный катод; *5* — токоподвод

Рис. 2. Поляризационные кривые свинцового анода в чистом расплавленном $PbCl_2$

электроду и угольной трубкой хлорного электрода. Исключая ее из измеренной на опыте э. д. с. гальванического элемента, находим величину напряжения разложения расплавленного хлорида свинца:

$$\mathcal{E} = 1{,}582 - 6{,}2 \cdot 10^{-4}\, t\,(\mathrm{V}),$$

она близко сходится со значениями, найденными Гильдебрандом, Вахтером и П. Б. Артамоновым. Следовательно, потенциал свинцового анода при электролизе расплавленного $PbCl_2$ действительно близок к равновесному электродному потенциалу $Pb/PbCl_2$ (расплав).

НАПРЯЖЕНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННОГО ТЕТРАХЛОРИДА ТОРИЯ

В отличие от хлорида свинца, в литературе нет работ по определению напряжения разложения чистого расплавленного тетрахлорида тория. Только в учебнике по физической химии Еллинека [10] приводится величина напряжения разложения при 700° С, равная 2,10 V, с ссылкой на

неопубликованную работу Девато. Поскольку тетрахлорид тория плавится при более высокой температуре $\sim 840°$ С, эта величина была, по-видимому, определена методом I, V-кривых в смешанных хлоридных расплавах.

Измерение напряжения разложения хлорида свинца методом анодной поляризации металлического электрода дало вполне надежные результаты. Поэтому мы решили таким же путем измерить напряжение разложения чистого расплавленного тетрахлорида тория при разных температурах, чтобы можно было определить термодинамические параметры (ΔZ, ΔH и ΔS) реакции образования его из элементов:

$$Th + 2Cl_2 = ThCl_4 \text{ (расплав)}.$$

Экспериментальная часть

Измерения проводили в закрытой ячейке, которая схематически изображена на рис. 4. Она представляла собой широкую кварцевую пробирку, в которой находился алундовый тигель. Ториевый электрод и вспомогательный катод из вольфрамовой проволоки помещали в кварцевую пробирку, на дне которой было отверстие, закрытое асбестовой диафрагмой. Измерение потенциалов производили относительно хлорного электрода, который находился в широкой пробирке. Электролитом служил чистый расплавленный тетрахлорид тория, который заполнял оба отделения ячейки. Безводный хлорид получали хлорированием спрес-

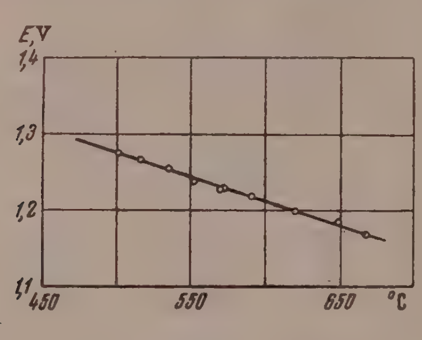


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость э. д. с.

Рис. 4. Ячейка для измерения напряжения разложения расплавленного $ThCl_4$. *1* — алундовый тигель; *2* — электролит; *3* — асбестовая диафрагма; *4* — хлорный электрод; *5* — вспомогательный катод; *6* — ториевый электрод

сованных из смеси окиси тория и углерода брикетов в токе хлора при 1000—1100° С. Его очищали трехкратной возгонкой под разряжением порядка 0,1 *мм* рт. ст. при температуре на 10—15° С ниже точки плавления.

Ячейку помещали в массивный металлический блок, нагреваемый в электрической печи с автоматическим регулированием температуры. Температуру электролита измеряли погруженной в него хромель-алюмелевой термопарой и поддерживали постоянной при заданной величине в пределах $\pm 0{,}8°$ С.

Предварительные опыты, в которых потенциал ториевого электрода измеряли при помощи шлейфного осциллографа относительно хлорного электрода, показали, что он не меняется сколько-нибудь заметным образом в продолжение секунды после выключения поляризующего тока. Это позволило нам использовать потенциометр с коммутатором, чтобы повысить точность измерений.

Результаты измерений и их обсуждение

Вначале были сняты две поляризационные кривые ториевого анода при 830 и 910° С. Они представлены на рис. 5. Как видно, с повышением плотности поляризующего тока потенциал электрода сперва быстро воз-

растает, а затем становится постоянным, когда она превышает 0,1 А/*см²*. По-видимому, только при этих плотностях тока полностью подавляется образование ионов низших валентностей тория в приэлектродном слое электролита. Таким образом для получения устойчивых, равновесных по отношению к ионам Th^{4+} значений потенциала ториевый электрод следует предварительно анодно поляризовать током с плотностью не ниже 0,1 А/*см²*. В дальнейших измерениях поляризация электродов производилась с плотностью тока 0,3 А/*см²*.

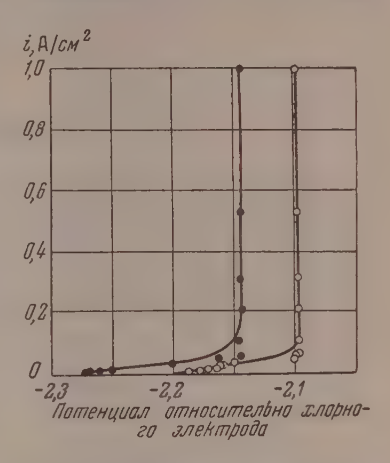


Рис. 5. Поляризационные кривые ториевого анода в чистом расплавленном $ThCl_4$

В таблице представлены результаты измерений э. д. с. ячейки:

$$Th \mid ThCl_4 \text{ (расплав)} \mid Cl_2, C$$

при разных температурах, когда ториевый электрод анодно поляризовался. Скорость переключений коммутатора была такова, что металлический электрод ~ 0,06 сек. анодно поляризовался ($D_a = 0,3$ А/*см²*), а затем в течение такого же промежутка времени служил одним из электродов вышеуказанного элемента, э. д. с. которого измеряли потенциометром.

Экспериментальные точки ложатся по прямой, описываемой эмпирическим уравнением:

$$\mathcal{E} = (2,782 - 5,789 \cdot 10^{-4} T) \pm 0,0013 V.$$

В эту величину наряду с электрохимической разностью потенциалов входит также обратная по знаку термо-э. д. с. между вольфрамовым и угольным токоподводами к электродам ячейки. Как было установлено нами, ее температурная зависимость выражается уравнением:

$$\mathcal{E}_{терм} = (-0,0098 + 1,795 \cdot 10^{-5} T) \pm 0,00008 V.$$

Делая поправку на величину термо-э. д. с., мы получаем для искомой величины напряжения разложения чистого расплавленного тетрахлорида

Таблица

$T°$, K	$\mathcal{E}$, вольт	$T°$, K	$\mathcal{E}$, вольт
1103	2,144	1152	2,115
1109	2,142	1182	2,098
1116	2,135	1184	2,097
1127	2,129	1190	2,094

тория следующее выражение:

$$\mathcal{E} = (2,772 - 5,61 \cdot 10^{-4} T) \pm 0,0014 V.$$

Зная температурную зависимость напряжения разложения расплавленного тетрахлорида тория, можно вычислить изменение изобарного потенциала реакции образования из элементов жидкого тетрахлорида тория:

$$Th_{(т)} + 2Cl_{2(г)} = ThCl_{4(ж)}.$$

Оно получается равным

$$\Delta Z = (255700 + 51{,}75T) \pm 120 \text{ кал/моль.}$$

Если принять величину скрытой теплоты плавления $ThCl_4$ равной 22500 *кал/моль* [11], а точку его плавления — 820° С [12], то можно рассчитать изменение изобарного потенциала этой реакции в случае образования твердого тетрахлорида тория

$$Th_{(т)} + 2Cl_{2\,(г)} = ThCl_{4(т)}.$$

Оно получается равным

$$\Delta Z = (-278200 + 72{,}30T) \text{ кал/моль.}$$

Пренебрегая изменением теплового эффекта этой реакции с температурой, получаем для стандартной теплоты образования твердого тетрахлорида тория величину —278,2 *ккал/моль*. Имеющиеся в литературе данные отдельных авторов по стандартной величине теплоты образования тетрахлорида тория значительно расходятся. Так, в Справочнике по термическим константам неорганических веществ, составленном Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинским и др. [13], и в книге О. Кубашевского и Э. Эванса по термохимии и металлургии [14] для ΔH_{ThCl_4} дается величина —335 *ккал/моль*. В книге М. Х. Карапетьянца по химической термодинамике [15] и в книге Латимера по окислительным состояниям элементов и их потенциалам в водных растворах [16] приводится иное значение — 285 *ккал/моль*, которое близко к найденному нами. М. Х. Карапетьянцем было рассчитано значение $\Delta Z°$ образования $ThCl_4$. Оно равно 263,1 *ккал/моль*. Латимер дает для $\Delta Z°$ величину — 263,9 *ккал/моль*. Согласно нашим данным $\Delta Z_{298°} = -256{,}7$ *кал/моль*.

ВЫВОДЫ

1. Изучена анодная поляризация свинца и тория в их расплавленных хлоридах. Показано, что растворение металлов на аноде в расплавленных солях происходит без видимой поляризации при потенциалах, близких к равновесным потенциалам металлов относительно их ионов высших валентностей.

2. Разработана методика измерения напряжений разложения расплавленных хлоридов, которые восстанавливаются своими металлами до субхлоридов. Она проверена на определении напряжения разложения хлорида свинца. Найденное нами выражение температурной зависимости напряжения разложения $PbCl_2$:

$$\mathscr{E}_{PbCl_2} = 1{,}582 - 6{,}2 \cdot 10^{-4} t (V),$$

хорошо согласуется с данными других авторов.

3. Измерено напряжение разложения чистого расплавленного тетрахлорида тория при 830—917° С. Найдено, что оно меняется с температурой согласно уравнению:

$$\mathscr{E}_{ThCl_4} = (2{,}772 - 5{,}61 \cdot 10^{-4} T) \pm 0{,}0013 (V).$$

4. На основании опытных данных вычислены изменения изобарного потенциала реакций образования из элементов жидкого и твердого тетрахлорида тория. Для реакции $Th_{(т)} + 2Cl_{2\,(г)} = ThCl_{4\,(ж)}$: $\Delta Z = (-255\,700 + 51{,}75\,T) \pm 120$ (*кал/моль*).

Для реакции $Th_{(т)} + 2\,Cl_{2\,(г)} = ThCl_{4\,(т)}$: $\Delta Z = 278\,200 + 72.3\ T$ (*кал/моль*)

Уральский филиал
Академии наук СССР
Свердловск

Поступила
15.III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Карпачев и С. Ремпель, Журн. физ. химии, **11**, 144, 1938.
2. Б. П. Артамонов, Сборник работ по электрохимии расплавленных солей, ГИПХ, вып. 33, стр. 31, 1940.
3. R. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzenen Salze, Halle, 1905.
4. W. Eitel u. B. Lange, Zs. anorg. allg. Chem., **171**, 168, 1928
5. Г. Г. Уразов и А. С. Карпаухов, ДАН, **96**, 535, 1954.
6. С. Карпачев и О. Полторацкая, Журн. физ. химии, 6, 966, 1935.
7. R. Lorenz u. Velde, Zs. anorg. all. Chem., **183**, 81, 1929.
8. J. H. Hildebrand o, G. Ruhle, Journ. Amer. Chem. Soc., 49, 722, 1927.
9. A. Wachter, a. J. H. Hildebrand, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 4655, 1930.
10. K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 1933, т. 4, стр. 615.
11. W. Fischer, R. Gewehr u. H. Wingchen, Zs. anorg. allg. Chem., 242, 161, 1939.
12. H. Moissan et H. Martinson, C. R., **140**, 1510, 1905.
13. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анваер, Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 455.
14. О. Кубашевский и Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИИЛ, 1954, стр. 288.
15. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамка, Госхимиздат, 1953, стр. 572.
16. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, 1954, стр. 307.

THE DECOMPOSITION POTENTIALS OF MOLTEN LEAD AND THORIUM CHLORIDES

M. V. Smirnov **and** ***L. E. Ivanovskiĭ***

Summary

The anodic polarization of lead and thorium in their molten chlorides was investigated. It was shown that the metals dissolved without noticeable polarization at the potentials reversible to their higher valency ions.

A method was developed for measuring the decomposition potentials of molten chlorides reduced to subchlorides by their metals. By means of this method the decomposition potentials were measured of molten $PbCl_2$ and $ThCl_4$:

$$\mathcal{E}_{PbCl_2} = 1\cdot751 - 6\cdot2\times10^{-4}T \pm 0.005 \text{ V},$$
$$\mathcal{E}_{ThCl_4} = 2\cdot772 + - 5\cdot61\times10^{-4}T \pm 0.001 \text{ V}.$$

Using the experimental data the changes in free energy were calculated for the following reactions:

$$\text{Th}\,(s) + 2\text{Cl}_2\,(g) = \text{ThCl}_4 \quad (1)$$
$$\Delta Z = -255700 + 51.75T \pm 120 \text{ cal/mole}$$
$$\text{Th}\,(s) + 2\text{Cl}_2\,(g) = \text{ThCl}_4\,(s)$$
$$\Delta Z = -278200 + 72\cdot30T \text{ cal/mole}$$

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

О. А. Есин и Г. А. Топорищев

Электродная поляризация в расплавленных окислах при высоких температурах обнаружена сравнительно недавно.

По-видимому, впервые в явной форме она наблюдалась [1] при 1470° С в гальваническом элементе с электродами из жидкого ферросилиция и электролитом, содержащим 50% CaO, 10% MgO и 40% SiO_2. Последующее изучение ее закономерностей для различных составов расплава и с другими электродами [2] привело к предположению, что причинами поляризации могут быть либо ориентация сложных анионов в электрическом поле, либо замедленная диффузия ионов двухвалентного кремния.

Существование поляризации было констатировано и при исследовании электрокапиллярных явлений [3] в системе жидкий ферроуглерод и расплавленное стекло (71,5% SiO_2, 14,6% Na_2O, 8,3% CaO и 5,6% Al_2O_3) при температурах 1320—1380° С. Здесь также допускалось, правда, в неявной форме, что поляризация носит в основном концентрационный характер.

Несмотря на высокие температуры, концентрационная поляризация в жидких силикатах вполне возможна. Действительно, согласно измерениям ряда авторов [4, 5] коэффициенты диффузии CaO и CaS при 1350—1580° С в расплавах CaO — Al_2O_3— SiO_2 являются величинами порядка 10^{-6}—10^{-7} *см²сек⁻¹*, т. е. меньшими чем для водных растворов (10^{-5} $см^2сек^{-1}$) [6].

Однако опыты, непосредственно устанавливающие наличие диффузионной поляризации в оксидных расплавах, отсутствуют. В связи с этим нами была сделана попытка экспериментально подтвердить существование концентрационной поляризации в расплавленных силикатах.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Конструкция электролизера и порядок проведения опытов оставались в основном теми же, что и ранее [2]. Электролитом служил расплав, содержащий 55—60% MnO, 30—40% SiO_2 и менее 10% MgO. В него вводились небольшие количества окислов железа (до 4%). Электроды (катод, анод и сравнения) представляли собой перед опытом сплавы Mn с Ag (~25% Mn), а иногда и чистый марганец (99,8% Mn). Несмотря на возможность протекания ряда реакций * на границе металл — расплав:

$$Mn + Fe^{2+} = Mn^{2+} + Fe, \quad (а)$$

$$Mn + 2Fe^{3+} = Mn^{2+} + 2Fe^{2+}, \quad (б)$$

$$Mn + 2Mn^{3+} = 3Mn^{2+}, \quad (в)$$

большие концентрации марганца в электролите и электродах обеспечивали сравнительно устойчивые значения стационарных потенциалов. Разность их между катодом и электродом сравнения оставалась, как правило, близкой к нулю.

Медленный спад поляризации во времени и относительно большое омическое сопротивление электролита заставили, как и ранее [2], предпочесть коммутаторный метод и ограничиться 50 переключениями в секунду. Поляризация измерялась при 1350—1400° С. Поверхность катода была около 0,4 *см²*. Предварительно производилась тренировка системы малыми токами. Затем задавались последовательно возрастающие токи (i) и для каждого из них фиксировалось изменение потенциала катода во времени. По установившимся значениям поляризации (η) строились кривые η, i.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Некоторые из полученных данных приведены на рис. 1. Здесь на кривых *2* и *4* имеются явно выраженные предельные токи (0,75 и 0,5 А), которые для кривых *1* и *3* легко получить экстраполяцией (0,9 и 0,6 А). Эти

* Здесь и в дальнейшем запись ионов дана схематически без учета комплексообразования.

предельные токи вызваны, вероятно, замедленной диффузией ионов Fe^{2+} в электролите. В пользу этого говорит их сравнительно малая величина, соответствующая небольшим концентрациям окислов железа в расплаве, а также тот факт (установленный предварительными опытами), что при токах, меньших предельных ($i < 1$ A), на катоде осаждается преимущественно железо.

Между содержанием последнего в электролите (% $Fe_{общ}$) и предельными токами (i_0) нет строгой пропорциональности, как это видно из следующих величин:

$\%Fe_{общ}$	2,4	3,0	1,0	0,7
i^0, A	0,9	0,75	0,6	0,5

Для такого сопоставления необходимо знать концентрацию двухвалентного железа. Надежно установить ее значение не позволили трудности

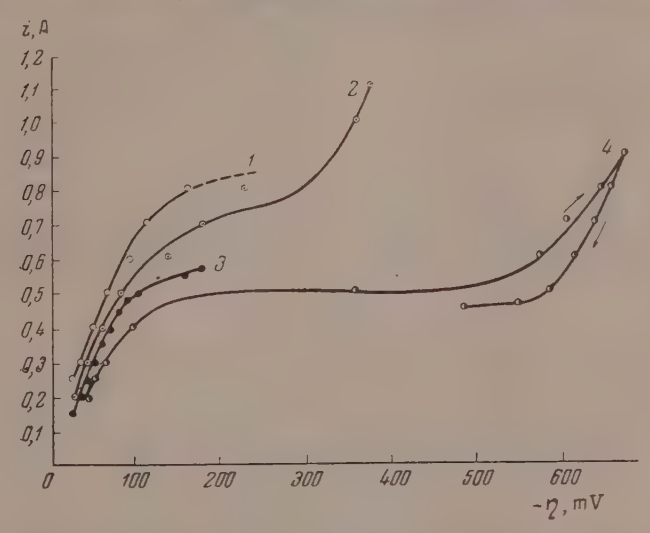


Рис. 1. Поляризационные кривые для расплавов состава 55—60% MnO и 30—40% SiO_2 при 1350—1400° C. *1* — с добавкой в электролит 2,4% $Fe_{общ}$, $i^0 = 0{,}9$ A *2* — 3,0% Fe, $i^0 = 0{,}75$ A; *3* — 1% Fe, $i^0 = 0{,}6$ A; *4* — 0,7 Fe, $i^0 = 0{,}5$ A

раздельного химико-аналитического определения содержания двух- и трехвалентного железа при малой общей концентрации его в расплаве.

Заметное осаждение марганца наблюдается (см. вторые ветви кривых и *4*) при иных, более отрицательных потенциалах, чем для железа (см. первые ветви).

Согласно рис. 1 эта разность потенциалов составляет примерно 0,3—5 V. Она несколько больше, чем вычисленная из уравнения для константы равновесия [7] реакции (а):

$$\lg K = \frac{7940}{T} - 3{,}17. \tag{1}$$

Уравнение дает для 1350—1400° C заметно меньшие значения для разности стандартных потенциалов:

$$E^0_{Fe^{2+}|Fe} - E^0_{Mn^{2+}|Mn} = 2{,}3\frac{RT}{nF}\lg K = 0{,}28 - 0{,}3V. \tag{2}$$

Это указывает, по-видимому, на большую величину поляризации при разряде ионов Mn^{2+}, чем ионов Fe^{2+}.

Однако появление скачка потенциала на поляризационных кривых

может быть качественно пояснено и без учета иных видов поляризации, кроме концентрационной. В самом деле, пусть на границе электрода с электролитом все время имеется равновесие для реакции (а). Это означает, что содержание марганца и железа в металле связано, кроме выражения

$$\frac{(Mn^{2+})\,[Fe]}{(Fe^{2+})\,[Mn]} = K \qquad (3)$$

еще и соотношением

$$[Mn] = [Mn]_н - b\,[Fe], \qquad (4)$$

в котором $[Mn]_н$ — начальная концентрация марганца в сплаве, а b — соотношение объемов электрода и электролита. Исключая [Mn], имеем

$$[Fe] = \frac{K\dfrac{(Fe^{2+})}{(Mn^{2+})}[Mn]_н}{1 + K\dfrac{(Fe^{2+})}{(Mn^{2+})}b}\,. \qquad (5)$$

Концентрацию ионов Fe^{2+} вблизи катода можно выразить

$$[Fe^{2+}] = (Fe^{2+})_0\left(1 - \frac{i}{i^0}\right). \qquad (6)$$

Содержание ионов Mn^{2+} практически постоянно и во много раз (например, в 50 раз) превосходит величину (Fe^{2+}). Так как константа равновесия (40—50) и величина b (20—30) значительно больше единицы, то

$$K\frac{(Fe^{2+})}{(Mn^{2+})}b > 1. \qquad (7)$$

Неравенство (7) справедливо до значений i, сравнительно близких к i (например, до $i \leqslant 0{,}9\,i^0$). При этих условиях содержание [Fe] в металл изменяется значительно медленнее, чем концентрация (Fe^{2+}) в электроли те, и величина потенциала практически целиком определяется последней, т. е.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{(Fe^{2+})}{[Fe]} = \mathrm{const} + \frac{RT}{2F}\ln\left(1 - \frac{i}{i^0}\right). \qquad (8)$$

При дальнейшем приближении i к i^0 неравенство (7) теряет силу концентрация (Fe^{2+}) стремится к нулю, а потенциал электрода — к поте[н]циалу чистого марганца, погруженного в его расплавленный силика[т]. Другими словами, происходит скачок от потенциала осаждения желе[за] к потенциалу разряда марганца. В этом смысле можно сказать, что сил[и]кат марганца играет роль «полярографического фона» при осаждени[и] железа.

Представляется интересным хотя бы приближенно оценить, в как[ой] мере первые участки кривых *1*, *2*, *3*, *4* могут быть описаны уравнени[ем] концентрационной поляризации:

$$\eta = -\frac{0{,}0002T}{n}\lg\left(1 + \frac{i}{i_1^0}\right) + \frac{0{,}0002}{n}\lg\left(1 - \frac{i}{i_2^0}\right). \qquad (9)$$

Для процесса осаждения двухвалентного железа

$$Fe^{2+} + 2e = Fe,$$

первое слагаемое этого уравнения вызвано накоплением атомов Fe [на] поверхности металлического сплава, а второе — недостатком ионов F[e²⁺] вблизи катода. Так как концентрация железа в электроде не равна нул[ю], а коэффициент диффузии атомов в металле [8] заметно превосхо[дит] (10^{-4}—10^{-5} *см² сек*$^{-1}$) таковой для ионов в оксидном расплаве, то $i_1^0 > i$ и первым слагаемым здесь можно пренебречь.

Откладывая на осях координат значения η и $\lg\left(1-\frac{i}{i^0{}_2}\right)\lg$, где i_2^0 — предельный ток, видим (рис. 2), что экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямые с угловыми коэффициентами 0,150—0,166 V. Значения последних близки к теоретической величине, которая в данном случае лежит в пределах 0,160—0,167 V.

Аналогичные результаты были получены (см. кривую *5* и прямую *5* на рис. 3) и для катода, не содержащего серебра (Mn—Fe). Здесь в электролит было добавлено около 2% окислов железа, а предельный ток взят равным 0,95 A.

Воспользовавшись значениями коэффициентов диффузии ионов [4], [5] в расплавленных окислах ($D \approx 10^{-6}$—10^{-7} *см²сек⁻¹*), а также величи-

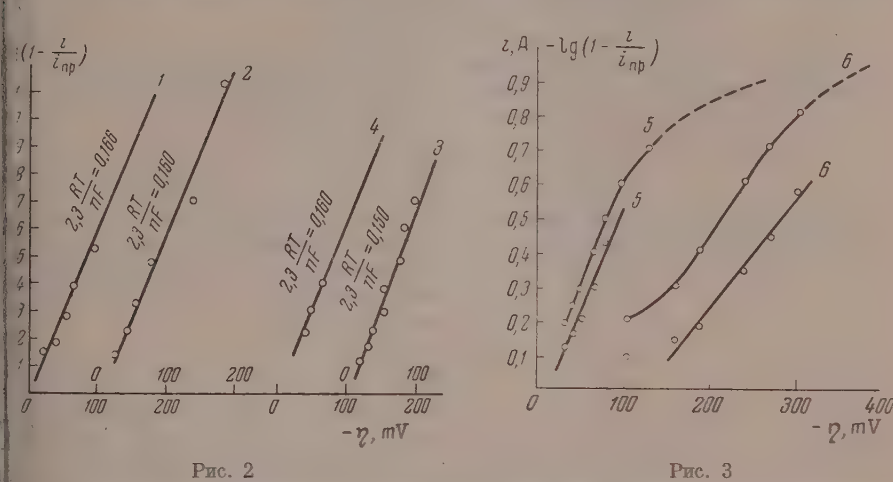


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Зависимость катодной поляризации от силы тока. Прямые *1*, *2*, *3*, *4* соответствуют кривым рис. 1

Рис. 3. Связь поляризации с силой тока при 1350 —1400° С. *5* и *5*— для электролита 55 — 60% MnO и 30—40% SiO_2 с добавкой 2% $Fe_{общ}$, катод Mn — Fe, $i^0 = 0{,}95$ A; *6* и *6* — для электролита 58% FeO, 14% Fe^{+3} и 20% SiO_2, $i^0 = 1{,}1$ A; *5* — $2{,}3\,RT/nF = 0{,}165$; *6* — $2{,}3\ RT/nF = 0{,}33$

чами предельных плотностей тока (например, $i^0/s = 2$ А *см⁻²*), оценим приближенно порядок так называемой толщины диффузионного слоя δ, внутри которой градиент концентрации почти линеен [6]

$$\delta = \frac{2FDc_0}{i^0}, \qquad (10)$$

Здесь $F = 96\,500$ кулонов, а c_0 — концентрация ионов Fe^{2+}, равная примерно 10^{-3} *моль см⁻³*. Для этих условий порядок δ составляет 10^{-4}—10^{-5} *см*, что не слишком отличается от нижнего предела (10^{-2}—10^{-4} *см*) для водных растворов [9]. Меньшие значения δ обусловлены, вероятно, тем, что высокие температуры способствуют более интенсивной конвекции.

Все вышеизложенное позволяет считать, что в расплавленных силикатах разряд двухвалентных ионов железа сопровождается концентрационной поляризацией.

На рис. 3 приведена кривая *6*, полученная при 1350° С для электролита, содержащего большие концентрации окислов железа (58% FeO, 14% Fe^{3+} и 20% SiO_2). В качестве электродов применялся сплав Fe — Mn — Ag. Форма кривой *6* позволяет предположить существование двух предельных токов: сравнительно малого (около 0,2 A) и относительно большого (примерно 1,1 A). Оба из них не могут относиться ни к разряду

двухвалентного железа, ни двухвалентного марганца, так как концентрация ионов Fe^{2+} слишком велика, а Mn осаждается при более электроотрицательных потенциалах, чем Fe.

С другой стороны содержание в электролите ионов Mn^{3+} должно быть значительно меньшим, чем ионов Fe^{3+}, потому что равновесие

$$Mn^{3+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+} + Fe^{3+} \quad (д)$$

сильно сдвинуто вправо. Сказанное позволяет считать*, что первый предельный ток обусловлен, по-видимому, перезарядкой ионов марганца:

$$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}, \quad (е)$$

а второй — ионов железа:

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}. \quad (ж)$$

Последнее подтверждается также и тем, что поляризационная кривая *6* подчиняется (см. прямую *6* на рис. 3) уравнению:

$$\eta = 0{,}33 \lg \left(1 - \frac{i}{i_2^0}\right), \quad (11)$$

которое вытекает из выражения (9) при $n = 1$ и при большой концентрации ионов Fe^{2+}, когда $i^0_1 \gg i$. Таким образом в расплавленных оксидах и процесс перезарядки ионов железа сопровождается концентрационной поляризацией.

Рис. 4. Катодные поляризационные кривые для расплава 60% MnO и 40% SiO_2 при температуре 1400° С без добавок окислов железа

Принятая здесь величина предельной плотности тока $\frac{1{,}1}{0{,}4} = 2{,}75$ А $см^{-2}$ согласуется с результатами [10] изучения катодных выходов по току железа в расплавах FeO — Fe_2O — SiO_2. В этом случае для близкого по составу электролита (51% FeO, 15% Fe^{3+}, 19% SiO_2) и примерно той же плотности тока (2,8 А $см^{-2}$) был получен небольшой выход по току для металлического железа (~ 8%). По-видимому, и здесь указанная плотность тока была близка к предельной для процесса перезарядки ионов железа. Лишь при токах, бо́льших предельных, начинал осаждаться металл.

Обращает на себя внимание, что предельные токи для ионов Fe^{2+} (рис. 1) и Fe^{3+} (рис. 3) близки между собой, хотя содержание в электролите трехвалентного железа на порядок величины больше, чем двухвалентного. Это обстоятельство является дополнительным экспериментальным подтверждением того, что ионы Fe^{3+} прочно связаны с расплавом и образуют, по-видимому, комплексные анионы [11]. Коэффициент диффузии

* Кремний практически нацело вытесняет железо и марганец из оксидных расплавов. Поэтому заметное восстановление его на катоде до Si в расплавах FeO—MnO—SiO_2 маловероятно. То же относится и к процессу образования двухвалентного кремния.

Последний не может существовать в ощутимых концентрациях в расплавах, богатых окислами железа и марганца.

их должен быть значительно меньше, чем у ионов Fe^{2+}, что и приводит к сильному снижению предельного тока.

Как отмечалось выше, вторые ветви поляризационных кривых на рис. 1 относятся к разряду двухвалентного марганца:

$$Mn^{2+} + 2e = Mn. \qquad (з)$$

Сравнительно медленный спад и установление поляризации, а также большие значения потенциала (300—500 mV) не позволили с достаточной точностью выявить форму этих участков (см. расхождения между прямым и обратным ходом на кривой *4*). Поэтому были проведены при 1400° С специальные опыты с силикатами марганца (~ 60% MnO и ~ 40% SiO_2) без добавок окислов железа. Содержание последних в электролите было меньше 0,1%. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Кривые *7* и *8* характеризуются сравнительно сильным начальным приростом поляризации (до токов 0,4—0,6 А). Можно предполагать, что он вызван переходом от предельных токов для перезарядки (е) ионов марганца [или разрядки ионов железа — (г)] к процессу осаждения Mn (з). Колебания в содержании ионов Mn^{3+} и Fe^{2+} в электролите вызывали, вероятно, и сдвиг кривых относительно друг друга.

Дальнейший прирост поляризации значительно меньше и составляет 20—30 mVA^{-1}. Однако его нельзя отнести только за счет концентрационной поляризации. Большие содержания Mn в электроде и ионов Mn^{2+} в электролите позволяют пренебречь первым слагаемым уравнения (9) и считать $i^0_2 \gg i$. Тогда

$$-\eta = \frac{0{,}0002T}{n} \frac{i}{i_2^0} \approx 0{,}16 \frac{i}{i_2^0}. \qquad (12)$$

Концентрация окислов марганца в этом случае примерно в 60 раз больше, чем окислов железа для кривых рис. 1. Можно допустить, что во столько же раз здесь больше и предельный ток. Но это приводит к весьма малым приростам поляризации ($-\eta/i = 3$ mVA^{-1}). Они на порядок величины меньше наблюдаемых. По-видимому, катодное осаждение марганца из его расплавленных силикатов сопровождается не только концентрационной поляризацией. Для выяснения причин ее возникновения требуются дальнейшие исследования.

ВЫВОДЫ

1. Установлено существование катодной поляризации при электролизе расплавленных силикатов железа и марганца при 1350—1400° С.
2. Обнаружены предельные токи, обусловленные замедленной диффузией ионов двух- и трехвалентного железа. Меньшая величина предельного тока для трехвалентного железа подтверждает, что оно находится в расплаве в форме комплексного иона.
3. Констатировано, что при осаждении металлического железа и перезарядке его ионов имеет место лишь концентрационная поляризация. Напротив, разряд ионов двухвалентного марганца сопровождается иным видом поляризации.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
15.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 1234, 1951.
2. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Журн. физ. химии, 29, 566, 1955; 30, 374, 1956.
3. О. А. Есин, Ю. П. Никитин и С. И. Попель, ДАН, 83, 431, 1952
4. H. Towers, M. Paris a. J. Chipman, Journ. Metals, 11, 1455, 1953.

5. T. Saito a. J. Kawai, Sci. Rep. Resear. Inst. Tohoku Univer. ser. A. 5, 460, 1953, цитировано по Chem. Abstr., 10, № 21, 12641 1954.
6. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952, стр. 80, 81.
7. Koerber u. Oelsen, Mitt. K.W. Inst. Eeisenforsh. 15, 271, 1933.
8. M. Paschke u. A. Hartmann, Archiv. Eisenhüttenvwesen, 9, 305, 1935.
9. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, Москва, 1952, стр. 34.
10. П. М. Шурыгин, Диссератция, Уральск. политехн. ин-т, 1953.
11. С. И. Попель и О. А. Есин, Журн. физ. химии, 30, 1193, 1956.

CONCENTRATION POLARIZATION AT HIGH TEMPERATURES

O. A. Esin* and *G. A. Toporyschev

Summary

The diffusion constants in a number of molten silicates (10^{-6}—10^{-7} cm^2sec^{-1}), notwithstanding the high temperatures, are less than in aqueous solutions (10^{-5} cm^2sec^{-1}). This leads one to expect the existence in such melts of concentration polarization In order to reveal this effect the cathodic polarization in the electrolysis of iron and manganum silicates was investigated at temperatures 1350—1400° C.

The existence of limiting currents caused by the retarded diffusion of bi- and trivalent iron was established. The low values of the limiting currents for trivalent iron confirms the supposition that in the melt it is present in the form of a complex ion It was found that on the precipitation of metallic iron on the recharging of its ions only concentration polarization takes place. Bivalent Mn^{2+} ion discharge, on the other hand, is accompanied by another type of polarization.

О ФОРМЕ КРИВЫХ РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

А. К. Горбатенко, Д. С. Каменецкая

При экспериментальном построении диаграмм состояния часто встре-аются трудности, особенно при определении линии солидуса.

Между тем, как показано в [1, 2] в случае, когда компоненты (металлы, рганические вещества и др.) образуют диаграмму состояния простого ипа, линии фазового равновесия достаточно удовлетворительно описы-аются уравнениями, выведенными в приближении регулярных растворов.

В работе [1] были получены уравнения кривых зависимости темпера-уры равновесия от концентрации сосуществующих фаз и межмолеку-ярного взаимодействия компонентов.

Анализ этих уравнений дал возможность [1, 3, 4] установить связь ежду типом диаграммы состояния и параметрами, характеризующими ежмолекулярное взаимодействие компонентов. Эти же уравнения могут ыть использованы для исследования формы кривых равновесия: кривиз-ы точек перегиба, максимумов и минимумов и т. д.

Однако в общем виде осуществить такой анализ весьма затруднительно, ак как необходимые для исследования формы кривых равновесия выра-ения для первой и второй производных от температуры по концентра-иям сосуществующих фаз очень громоздки.

Остановимся поэтому здесь на рассмотрении одного типа диаграммы стояния, соответствующего непрерывному ряду твердых растворов, и а конкретном случае проследим изменение формы кривых равновесия с зменением параметров, характеризующих межмолекулярное взаимодей-вие.

Уравнения равновесия бинарной системы, полученные в [1], имеют вид:

$$kT = \frac{x^2V' - y^2V'' + kq_A T_A}{q_A - \ln\dfrac{1-x}{1-y}} = \frac{(1-x)^2 V' - (1-y) V'' + kq_B T_B}{q_B - \ln\dfrac{x}{y}}. \qquad (1)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, x и y — концентрации (молярные оли) компонента B в обеих фазах: V' и V'' — «энергии смешения» в еих фазах соответственно (вернее, энергия смешения равна $x(1-x)V'$ $y(1-y)V''$), T_A и T_B — температуры плавления компонентов A и B K, kq_A и kq_B — энтропии плавления компонентов ($q_A = Q_A/kT_A$ и $q_B =$ Q_B/kT_B, где Q — теплота плавления).

Положительное значение энергии смешения V соответствует случаю, гда раствор образуется с поглощением тепла (компоненты стремятся особиться), отрицательное значение V — случаю, когда раствор обра-ется с выделением тепла (компоненты стремятся объединиться).

Как показано в [1], уравнения (1) описывают диаграммы со-ояния непрерывного ряда твердых растворов (сигару) при условии $= V'' = V < 2kT$.

Здесь следует обратить внимание на то, что неравенство $V < 2kT$ лжно соблюдаться в интервале температур, где сосуществуют жидкая твердая фазы. При низких температурах V может оказаться больше T, при этом, как известно, должен иметь место распад твердого рас-ора.

При выводе уравнений (1) предполагалось, что энергия смешения не зависит от температуры и концентрации сплава. Последним объясняется симметричность теоретической кривой распада твердых растворов, в отличие от асимметричности экспериментальной кривой. Равенство (1) удобнее всего исследовать для случая $V=0$, при этом они приобретают удобный для анализа вид:

$$x=\frac{\exp\left\{q_A\left(1-\frac{T_A}{T}\right)\right\}-1}{\exp\left\{q_A\left(1-\frac{T_A}{T}\right)-q_B\left(1-\frac{T_B}{T}\right)\right\}-1};$$

$$y=\frac{\exp\left\{q_A\left(1-\frac{T_A}{T}\right)-q_B\left(1-\frac{T_B}{T}\right)\right\}-\exp\left\{-q_B\left(1-\frac{T_B}{T}\right)\right\}}{\exp\left\{q_A\left(1-\frac{T_A}{T}\right)-q_B\left(1-\frac{T_B}{T}\right)\right\}-1}. \qquad (2)$$

Первые производные dT/dx и dT/dy в нуль не обращаются (в интервале x и y от 0 до 1); следовательно, кривые ликвидуса и солидуса в этом случае не имеют максимумов или минимумов. Вторые производные d^2T/dx^2 и d^2T/dy^2 также не обращаются в нуль; следовательно, кривые ликвидуса и солидуса не имеют и точек перегиба. Таким образом возможны три типа «сигары» в случае идеальных растворов ($V=0$): 1) кривые ликвидуса и солидуса имеют противоположную кривизну, 2) обе кривые обращены выпуклостью вверх и 3) обе кривые обращены выпуклостью вниз.

При $V<0$ «сигара» получается более узкой, чем при $V=0$.

При $V>0$ характер кривых может быть более сложным, особенн при больших значениях V.

Так как анализ уравнений (1) проще осуществить при частных значениях констант V, q и $T_{пл}$, рассмотрим конкретную систему, которо соответствует диаграмма состояния непрерывного ряда твердых раство ров — систему Au — Pt — и исследуем, как будет меняться форма кри вых ликвидуса и солидуса этой системы с изменением межмолекулярно взаимодействия, характеризуемого величиной V.

Уравнения (1) в случае «сигары» могут быть записаны следующи образом:

$$T=\frac{\frac{V}{k}(x^2-y^2)+q_AT_A}{q_A-\ln\frac{1-x}{1-y}}=\frac{\frac{V}{k}[(1-x)^2-(1-y)^2]+q_BT_B}{q_B-\ln\frac{x}{y}}. \qquad ($$

Константы, входящие в уравнения (3), для золота и платины имек следующие значения [8]:

для Au — $T_A=1335°$ K; $Q_A=3150$ *кал/моль*; $q_A=1{,}18$; $q_AT_A=1575$

для Pt — $T_B=2045°$ K; $Q_B=5265$ *кал/моль*; $q_B=1{,}29$; $q_BT_B=263$

Значение величины V находим из условия, что критическая темпер тура распада твердого раствора Au — Pt, равная 1160° C, связана с соотношением $V=2kT_{кр}$, откуда $V/k=2865°$ или $V=5730$ *кал/моль*.

Для построения диаграммы состояния при помощи уравнений) был использован графический метод. На рисунке представлена эксперим тальная диаграмма состояния сплавов Au — Pt [5]. Эксперименталы кривая солидуса определена недостаточно точно и дается в виде пункт ной линии [6]. На том же рисунке приведены теоретические кривые, р считанные по уравнению (3) для трех значений энергии смешен 1) $V=0$; 2) $V=5730$ *кал/моль* и 3) $V=6000$ *кал/моль*.

Второе значение соответствует экспериментально найденной темпе туре начала распада твердых растворов Au — Pt; первое и третье значе

соответствуют гипотетическим диаграммам состояния для систем с такими значениями температуры и теплоты плавления, как у золота и платины, но с другими величинами энергии смешения. Величине энергии смешения, равной нулю, соответствует узкая «сигара», резко отличающаяся от экспериментальной. Значению $V = 5730$ *кал/моль* соответствует широкая «сигара». Ликвидус этой «сигары» удовлетворительно совпадает с экспериментальной линией ликвидуса. Линия солидуса не совпадает с экспериментальной, при этом точки солидуса, полученные в работе [5] и значительно отстоящие от неточной линии солидуса на экспериментальной диаграмме состояния [6], лежат довольно близко к теоретической линии солидуса. Удовлетворительное совпадение теоретической и экспериментальной линии ликвидуса позволяет предположить, что вычисленная линия солидуса также близка к действительной. Экспериментальные трудности в определении начала плавления или конца кристаллизации, возможно, явились причиной неточного построения линии солидуса. Теоретически вычисленная линия солидуса может помочь выделить среди сильно отличающихся экспериментальных данных наиболее вероятные.

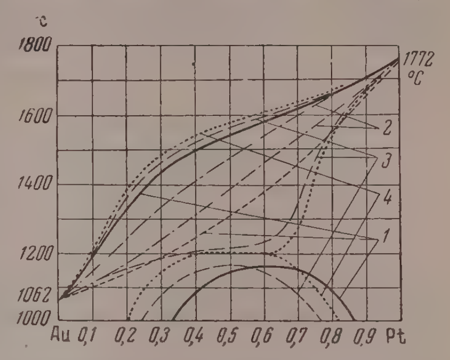


Диаграмма состояния Au—Pt: *1*— экспериментальная (солидус приближенно); *2* —теоретическая для случая $V = 0$; *3*—$V=5730$ *кал/моль*; *4*—$V=6000$ *кал/моль*

Следует, однако, иметь в виду, что принятое при расчетах предположение о независимости энергии межатомного взаимодействия от концентрации сплава может в меньшей мере сказаться на совпадении теоретической и экспериментальной линиях ликвидуса, в большей степени на несовпадении линий солидуса и еще в большей — на отклонения теоретической и экспериментальной кривой распада твердого раствора.

При увеличении значения V до 6000 *кал/моль* «сигара» еще более расширяется, на линию солидуса накладывается поднявшийся «купол» кривой распада твердого раствора, и диаграмма состояния непрерывного ряда твердых растворов с распадом их при понижении температуры переходит в диаграмму перитектического типа (рисунок).

Возможно, что этим объясняется найденное в работе [7] перитектическое превращение в сплавах Au — Pt и не подтвердившееся в других работах: примеси, которые загрязняли сплавы, могли изменить энергию смешения сплава и привести к изменению типа диаграммы состояния.

В случае, когда температуры плавления компонентов близки между собой, диаграмма состояния непрерывного ряда твердых растворов («сигара» и диаграмма с минимумом) перейдет с увеличением энергии смешения в диаграмму эвтектического типа.

ВЫВОДЫ

1. Форма кривых равновесия в бинарных сплавах (так же, как и тип диаграммы состояния [1—4]) определяется величиной и соотношением энергий смешения в сосуществующих фазах.

2. На примере системы Au — Pt показано, что диаграмма состояния, соответствующая непрерывному ряду твердых растворов («сигара»), переходит в диаграмму перитектического типа при сравнительно небольшом увеличении энергии смешения.

Институт металловедения и
физики металлов ЦНИИЧМ
Москва

Поступила
19.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Данилов и Д. С. Каменецкая, Журн. физ. химии, 22, 69, 1948.
2. Б. Я. Пинес и Я. Е. Гегузин, ДАН, 75, 1950.
3. Б. Я. Пинес, ЖЭТФ, 13, 1943.
4. Д. С. Каменецкая, Журн. физ. химии, 22, 81, 1948.
5. F. Doerinkel, Zs. anorg. allg. Chem., 54, 345, 1907.
6. М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, Черметизд, М.—Л., 1941.
7. A. T. Grigorjew, Zs. anorg. allg. Chem., 178, 97, 1929.
8. Metals Handbook, 1948, стр. 20—21

ON THE SHAPE OF EQUILIBRIUM CURVES FOR BINARY MIXTURES

A. K. Gorbatenko, D. S. Kamenetskaya

Summary

An analysis of the previously derived equations for the equilibrium curves of binary systems [1,4] in approximation to regular solutions, has been made for a number of particular cases.

It has been shown that the shape of the equilibrium curves is determined by the magnitude and the ratio of the mixing energy in the coexisting phases. The phase diagram of the system Au—Pt has been calculated and it has been shown that a slight increase in the mixing energy in this system changes the diagram from the «monotonic type for amutual solubility in all proportions in liquid and solid states to one of the peritectic type.

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ТАЛЛИЯ

А. Н. Фрумкин и А. С. Титиевская

В современной теории электрокапиллярности обычно предполагается, то простые неорганические катионы не обладают специфической адсорбируемостью; иначе говоря, что концентрация их в поверхностном слое может быть определена из значения потенциала на данном расстоянии от поверхности раздела по формуле Больцмана без введения предположения о каких-либо дополнительных силах взаимодействия иона с поверхностью металла. Необходимо отметить, что это определение не является вполне однозначным *, так как на близких расстояниях от поверхности электрода при всех условиях необходимо учитывать изменения гидратации катиона и диэлектрической постоянной воды, которые не могут не оказывать влияния на распределение иона между объемом раствора и поверхностью электрода. Весьма вероятно также, что явления, наблюдаемые в присутствии многозарядных катионов [3], не могут быть истолкованы на основе столь упрощенных представлений. С этими оговорками следует признать, что до сих пор не было описано явлений адсорбции неорганических катионов на границе раствор — ртуть, которые можно было бы сравнить с явлениями, наблюдаемыми в присутствии типичных поверхностно-активных анионов, как, например, Br^-. Целью настоящей работы является восполнить этот пробел и показать, что явления специфической адсорбируемости в полной мере выступают в случае ионов таллия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ **

Измерения электрокапиллярных кривых производились по обычной методике при помощи капиллярного электрометра Гуи [4]; диаметр капилляра составлял около 20 μ. В качестве электрода сравнения служил нормальный каломельный, который соединялся с исследуемым раствором при помощи промежуточного сосуда, наполненного насыщенным раствором NH_4NO_3. Для вычисления значений пограничного натяжения ртуть — раствор, σ, из определенных на опыте высот столба ртути перед каждым опытом проводились измерения с N Na_2SO_4, для которого, согласно Гуи, $\sigma = 426{,}7 - 0{,}17\ (t - 18°)$ [5]. Измерения в присутствии солей таллия могли быть доведены до потенциала $\varphi = -0{,}45$; при более отрицательных потенциалах измерения не проводились из-за наступающего электролиза. Для проверки найденных значений потенциала максимума $\varphi_{макс}$ были также измерены потенциалы капельного электрода в тех же растворах. Ртуть капельного электрода вытекала из капилляра диаметром 20—50 μ под давлением 20 *см* рт. ст. Потенциал капельного электрода определялся при помощи бинантного электрометра.

На рис. 1 даны электрокапиллярные кривые для растворов N H_2SO_4+

* Так, например, Грэм [1] отмечает, что интерпретация понятия специфической адсорбции у него и у Деванахана [2] существенно отличны.

** Приведенные в настоящей статье опытные данные взяты из дипломной работы А. С. Титиевской, выполненной на химическом факультете Московского университета еще до войны. Краткое упоминание о результатах этой работы имеется в добавлениях Б. Н. Кабанова к русскому переводу книги М. Дола, «Основы теоретической и экспериментальной электрохимии», стр. 404.

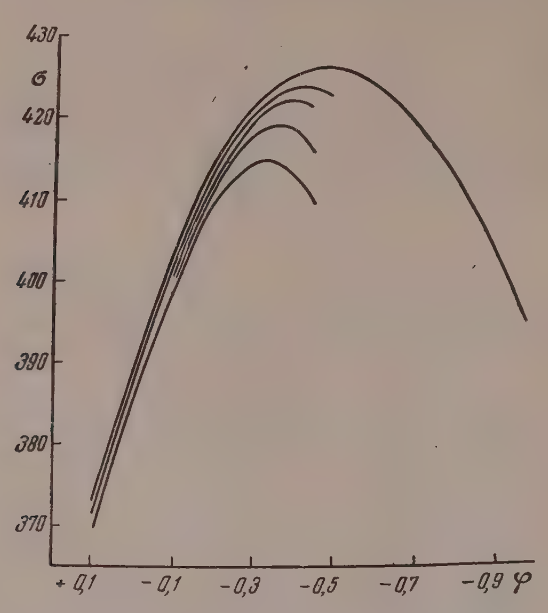


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые ртути в растворах $N H_2SO_4 + x\ Tl_2SO_4$. Сверху вниз: $x = 0$; 0,01 N; 0,025 N; 0,05 N; 0,1 N

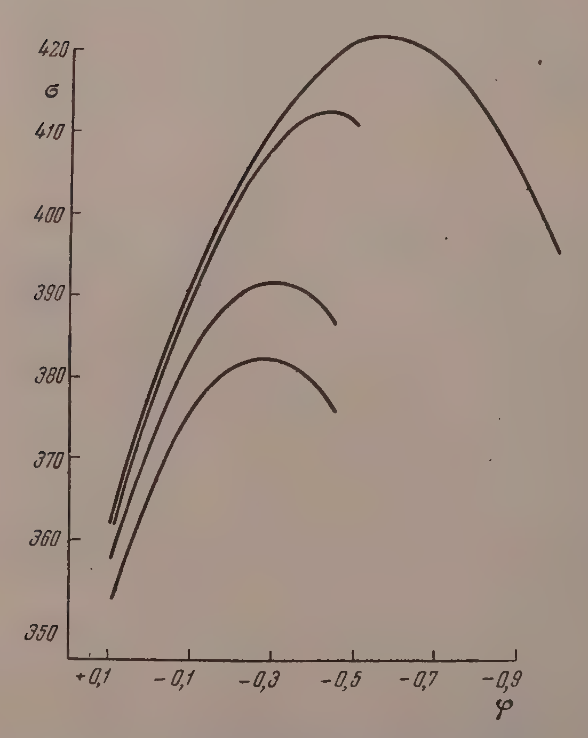


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые ртути в растворах N KNO_3 + 0,01 N $HNO_3 + x\ TlNO_3$ Сверху вниз: $x = 0$; 0,01 N; 0 1 N; 0,2 N

+ $x Tl_2SO_4$ (x = 0,01; 0,05; 0,1 N); на рис. 2 такие же кривые для растворов V KNO_3+ 0,01 N HNO_3+ $x TlNO_3$ (x = 0,01: 0,1; 0,2 N). Как видно, кривые эти расположены подобно кривым типичных поверхностно-актив-ных органических катионов, как, например, $N(C_3H_7)_4^+$; значения погранич-ного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой $\sigma_{макс}$ снижены, максимумы смещены в сторону более положительных потенциалов. Величины снижения $\sigma_{макс}$ и сдвига $\varphi_{макс}$, вызванные добавкой соли таллия к исходному раствору, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация таллия	Исходный раствор	$\Delta\sigma_{макс}$ (*дин/см*)	$\Delta\varphi_{макс}$ (вольты)
0,01 N Tl_2SO_4	N H_2SO_4	— 2,2	0,060
0,025 N Tl_2SO_4	N H_2SO_4	— 3,7	0,095
0,050 N Tl_2SO_4	N H_2SO_4	— 6,9	0,120
0,100 N Tl_2SO_4	N H_2SO_4	—10,9	0,160
0,01 N $TlNO_3$	N KNO_3 + 0,01 N HNO_3	— 9,1	0,130
0,1 N $TlNO_3$	N KNO_3 + 0,01 N HNO_3	—29,8	0,265
0,2 N $TlNO_3$	N KNO_3 + 0,01 N HNO_3	—39,2	0,290

Значения $\varphi_{макс}$ хорошо сходятся со значениями потенциалов капельного электрода в тех же растворах, как это видно из табл. 2.

Таблица 2

Раствор	$\varphi_{макс}$ (вольты)	Потенциал капельного электрода (вольты)
N KNO_3 + 0,01 N HNO_3	—0,560	—0,556
N KNO_3 + 0,01 N + 0,01 N $TlNO_3$	—0,430	—0,425
N H_2SO_4 + 0,01 N Tl_2SO_4	—0,430	—0,416
N H_2SO_4 + 0,05 N Tl_2SO_4	—0,370	—0,364
N H_2SO_4 + 0,1 N Tl_2SO_4	—0,330	—0,330

Как видно из рис. 1 и 2, поверхностная активность соли таллия про-является и на восходящей ветви электрокапиллярной кривой, т. е. при положительном заряде поверхности, особенно в случае растворов на фоне KNO_3. Такое явление наблюдается и в присутствии поверхностно-актив-ных органических катионов [6], однако только в том случае, если раствор содержит достаточно сильно поверхностно-активные анионы, как, напри-мер, Br^-.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных можно сделать вывод о поверхностной актив-ности катиона Tl^+ (или каких-либо комплексных содержащих таллий катионов); необходимо, однако, прежде рассмотреть степень однозначно-сти такого истолкования полученных результатов. Дело в том, что при катодной поляризации ртути в растворах, содержащих соли таллия, тал-лий в некотором количестве переходит в ртутную фазу; иначе говоря, образуется амальгама таллия, концентрация которой зависит от потен-циала ртути в капилляре капиллярного электрометра. Поскольку потен-циалы амальгам таллия известны, то концентрации эти могут быть вы-числены. Так, разность потенциалов на концах цепи:

1% амальгама Tl, $0{,}94 \cdot 10^{-3}$ N $Tl^{+} + N$ Na_2SO_4 ‖ н. к. э. равна — 0,668 [7]. Отсюда следует, пренебрегая различием в коэффи циентах активности иона Tl^{+} в N H_2SO_4 и N Na_2SO_4, что при потенциал максимума в растворе $N H_2SO_4 + 0{,}1$ N Tl_2SO_4 $\varphi_{макс} = -0{,}330$ V, концен трация Tl в ртути $[Tl] \sim 10^{-3{,}7}\%$. Наблюдаемое в этих условия изменение σ по сравнению с фоном N H_2SO_4 при том же φ, $\Delta\sigma$, равно —7,5 *дин/см*, можно приписать адсорбции растворенного в ртути Т Основанием для этого могут служить данные А. Н. Фрумкина и А. В. Го родецкой [8], исследовавших электрокапиллярное поведение амальга таллия в растворах N Na_2SO_4 при потенциалах, равных или более отри цательных, чем $\varphi = -0{,}6$, и пришедших к выводу, что наблюдаемое этих системах при $\varphi > -0{,}75$ снижение σ по сравнению с чистой ртуть связано с адсорбцией Tl на границе раздела ртуть — раствор в виде ато мов, быть может, соединенных со ртутью, но не в виде ионов Tl^{+}.

Вывод указанной работы, на первый взгляд, представляется противо речащим выводу, к которому мы пришли в настоящем исследовании н основании рассмотрения электрокапиллярных кривых ртути в раствора солей таллия. Для того чтобы разъяснить это расхождение, необходим сначала, следуя указанной работе, несколько остановиться на термоди намической теории электрокапиллярности подобного рода систем.

Применим адсорбционное уравнение Гиббса к системе, содержаще Hg, Hg_2^{2+}, Tl, Tl^{+}, H_2O и другие компоненты, которые мы обозначи индексом i. Тогда

$$d\sigma = -\Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} - \Gamma_{Hg} d\mu_{Hg} - \Gamma_{Hg_2^{2+}} d\mu_{Hg_2^{2+}} - \Gamma_{Tl} d\mu_{Tl} - \Gamma_{Tl^{+}} d\mu_{Tl^{+}} - \\ - \Sigma \Gamma_i d\mu_i, \quad (1$$

где Γ — поверхностные плотности по Гиббсу, т. е. количества каждог компонента, которые нужно вести в систему, чтобы содержание его объемных фазах осталось неизменным при увеличении поверхности раз дела на 1 $см^2$, а μ — химические потенциалы соответствующих компонен тов. Уравнение (1) может быть упрощено, если учесть, что

$$\tfrac{1}{2}(d\mu_{Hg_2^{2+}} - d\mu_{Hg}) = d\mu_{Tl^{+}} - d\mu_{Tl} = F d\varphi. \quad (2$$

Из (1) и (2) следует

$$d\sigma = -\Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} - (\Gamma_{Hg} + \Gamma_{Hg_2^{2+}}) d\mu_{Hg} - (\Gamma_{Tl} + \Gamma_{Tl^{+}}) d\mu_{Tl} - \\ - (2\Gamma_{Hg_2^{2+}} + \Gamma_{Tl^{+}}) F d\varphi - \Sigma \Gamma_i d\mu_i. \quad (3$$

Величина $F(2\Gamma_{Hg_2^{2+}} + \Gamma_{Tl^{+}}) = E$ выражает суммарный заряд потенциал определяющих ионов, исчезающих из раствора при увеличении поверх ности раздела на 1 $см^2$. Очевидно, что E равно плотности заряда ме таллической обкладки двойного слоя ε, увеличенной на заряд ионов Tl^{+} находящихся во внешней обкладке двойного слоя. Предполагая, что исследуемом растворе содержится избыток других катионов, можно счи тать, что во внешней обкладке двойного слоя находятся лишь специфи чески адсорбированные ионы Tl^{+}, количество которых на 1 $см^2$ мы обо значим через $A_{Tl^{+}}$. Таким образом

$$E = \varepsilon + A_{Tl^{+}} + F. \quad (4$$

Рассмотрим теперь величину $\Gamma_{Tl^{+}} + \Gamma_{Tl}$. При образовании 1 $см^2$ поверхнос ти раздела количества Tl в амальгаме и ионов Tl^{+} в растворе могут из меняться по двум причинам. Атомы таллия могут ионизироваться ил ионы Tl^{+} разряжаться, переходя в атомы, участвуя таким образом процессе заряжения поверхности раздела. Обусловленные этим процессо величины Γ_{Tl} и $\Gamma_{Tl^{+}}$, очевидно, компенсируют друг друга; так, при о

ицательном ε ионы таллия переходят в раствор при увеличении поверхности, Γ_{Tl} отрицательно, а Γ_{Tl^+} положительно, сумма же этих величин, очевидно, равна нулю. Напротив, если атомы или ионы таллия исчезают из объема амальгамы или раствора вследствие адсорбции на поверхности раздела, величины Γ_{Tl} и Γ_{Tl^+} приобретают определенные положительные значения. Таким образом величина $\Gamma_{Tl} + \Gamma_{Tl^+}$ выражает собою суммарную адсорбцию таллия на границе раздела в виде атомов или ионов, которую мы обозначим через $A^s_{Tl} = A_{Tl} + A_{Tl^+} = \Gamma_{Tl} + \Gamma_{Tl^+}$. Аналогично получаем $\Gamma_{Hg} + \Gamma_{Hg_2^{2+}} = \Gamma^s_{Hg}$. Выберем положение границы раздела так, чтобы $\Gamma^s_{Hg}=0$, и ограничимся рассмотрением растворов, достаточно разбавленных для того, чтобы можно было положить $d\mu_{H_2O} = 0$. Кроме того, мы предположим, что концентрации компонентов, обозначенных индексами i, остается постоянными. Тогда уравнение (3) приобретает следующий вид:

$$d\sigma = -(\varepsilon + FA_{Tl^+})\, d\varphi - (A_{Tl} + A_{Tl^+})\, d\mu_{Tl} = = -(\varepsilon + FA_{Tl^+})\, d\varphi - A^s_{Tl} d\mu_{Tl}. \quad (5)$$

Если в качестве независимых переменных в уравнении (5) выбрать не φ и μ_{Tl}, а φ и μ_{Tl^+}, то, согласно (3) и (5)

$$d\sigma = -(\varepsilon - FA_{Tl})\, d\varphi - A^s_{Tl} d\mu_{Tl^+}. \quad (6)$$

В работе А. Н. Фрумкина и А. В. Городецкой было использовано уравнение (5) и сделано, кроме того, предположение, согласно которому Tl адсорбируется на поверхности амальгамы в виде атомов. В этих условиях $A_{Tl^+} = 0$, и уравнение (5) превращается в

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - A^s_{Tl} d\mu_{Tl}. \quad (7)$$

Из рассмотрения электрокапиллярных кривых амальгам таллия следует, что величина A^s_{Tl}, которую можно вычислить независимо от предположений о механизме адсорбции согласно (5) по уравнению:

$$A^s_{Tl} = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_{Tl}}\right)_{\varphi}, \quad (8)$$

падает по мере перехода к более отрицательным φ. При $\varphi > -0{,}75$, $A^s_{Tl} > 0$; при $\varphi < -0{,}75$, $A^s_{Tl} < 0$, т. е. адсорбция таллия делается отрицательной. Из уравнения (7) при некоторых упрощающих допущениях можно вывести соотношение

$$\Delta\sigma' = \Phi(\mu_{Tl} + BF\varphi) = \Phi(RT \ln a_{Tl} + BF\varphi), \quad (9)$$

где $\Delta\sigma'$ — изменение σ вследствие адсорбции Tl при постоянном φ по сравнению с тем значением σ, которое соответствовало бы максимальной отрицательной адсорбции Tl на границе амальгама — раствор. При малых концентрациях Tl, $\Delta\sigma'$, очевидно, совпадает с найденными непосредственно на опыте значениями $\Delta\sigma$; B — постоянная, пропорциональная емкости двойного слоя C, Φ — некоторая функция; a_{Tl} — активность Tl в амальгаме. Как видно из цитированной работы (табл. 5), постоянство B приближенно выполняется при потенциалах, более отрицательных, чем —0,7 по н. к. э., причем среднее значение B в интервале φ от —0,7 до —1,1 равно 0,22 *. Если бы связь Hg — Tl была аполярной, адсорбция Tl

* В интервале потенциалов от —0,7 до —1,1 увеличение $-\varphi$ на 0,1 вызывает уменьшение поверхностной активности Tl в среднем в 2,4 раза, т. е. для получения того же значения $\Delta\sigma'$ нужно увеличить a_{Tl} в 2,4 раза, откуда и получается приведенное значение B.

не зависела бы от потенциала и $B = 0$. Положительное значение B означает падение адсорбируемости Tl при росте $-\varphi$, что возможно, если связь Hg — Tl в поверхностном слое имеет дипольный момент, обращенный положительным концом к раствору в соответствии с наблюдаемым смещением максимума электрокапиллярных кривых при переходе от Hg к амальгамам Tl в сторону более отрицательных φ. При $-\varphi < 0{,}7$ А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая наблюдали возрастание B, что означает усиление полярности связи Hg — Tl или переход адсорбированного Tl к состоянию, более близкому к ионному; некоторый рост B возможен также в связи с ростом при переходе к более положительным потенциалам емкости двойного слоя C, которой B пропорционально. Если истолковать явления в растворах солей Tl, как вызванные адсорбцией атома Tl, можно найти значения B для более положительных потенциалов. Так, в максимуме электрокапиллярной кривой в 0,1 N $Tl_2SO_4 +$ N H_2SO_4 при $\varphi = -0{,}33$, $\Delta\sigma$ равно $-10{,}9$, а $[Tl] = 10^{-3{,}7}$ %, как было выше рассчитано. Концентрации $10^{-3{,}7}$ % соответствует значение мольного содержания Tl, равное $10^{-5{,}4}$, и такое же значение активности a_{Tl}, поскольку коэффициент активности Tl при таких разбавлениях равен единице.

По данным А. Н. Фрумкина и А. В. Городецкой значению $\Delta\sigma' = -10{,}9$ при $\varphi = -0{,}7$ соответствует $a_{Tl} = 0{,}054$; таким образом

$$B = \frac{0{,}058}{0{,}7 - 0{,}33} \lg \frac{5{,}4 \cdot 10^{-2}}{10^{-5{,}7}} = 0{,}7$$

Этот же расчет можно провести в обратном порядке и вычислить, чему должна равняться концентрация таллия [Tl] в амальгаме при потенциале $\varphi = -0{,}33$, для того, чтобы можно было объяснить наблюдаемое в присутствии ионов таллия снижение σ адсорбцией атомов таллия. При этом предполагается, что в интервале потенциалов от $\varphi = -0{,}7$ до $\varphi = -0{,}33$ сохраняется та же, характеризующаяся значением $B = 0{,}22$, зависимость адсорбируемости таллия от потенциала, которая наблюдается при наиболее отрицательных потенциалах. Очевидно, что искомое значение, которое мы обозначим через x, может быть найдено из соотношения

$$0{,}22\,(0{,}7 - 0{,}33) = 0{,}058 \lg \frac{5{,}4 \cdot 10^{-2}}{x},$$

откуда $\lg x = -2{,}7$. Таким образом для получения наблюденного снижения σ при сделанных допущениях необходима была бы концентрация Tl в амальгаме, на три порядка превышающая фактически существующую.

Еще более высокие значения B, чем $B = 0{,}7$, получаются при вычислении их по величинам снижения σ, наблюдаемым в растворах солей таллия. Различием между $\Delta\sigma$ и $\Delta\sigma'$ в этом случае можно пренебречь (см. выше). Для этого расчета уравнение (9) удобно преобразовать, использовав соотношение:

$$\mu_{Tl} = \mu_{Tl^+} - F\varphi + \text{const} = RT \ln a_{Tl^+} - F\varphi + \text{const}, \tag{10}$$

где a_{Tl^+} — активность ионов Tl^+ в растворе, откуда

$$\Delta\sigma = \Phi\,[RT \ln a_{Tl^+} + (B - 1)\,F\varphi] = \Phi\,[RT \ln a_{Tl^+} - B'F\varphi], \tag{11}$$

причем $B' = 1 - B$. На рис. 3 приведены кривые, выражающие зависимость величины $\Delta\sigma$ в растворах $N KNO_3 + 0{,}01$ N $HNO_3 + x$ $TlNO_3$ от концентрации $TlNO_3$ при $\varphi = -0{,}25$; $-0{,}36$ и $-0{,}45$. Из сравнения абсцисс, соответствующих тем же ординатам, не трудно найти величину B', принимая, что в присутствии избытка KNO_3 концентрация Tl^+ пропорциональна его активности. Оказывается, что в этом интервале при увеличении φ на 0,1 в среднем нужно увеличить $[Tl^+]$ в 1,9 раза, чтобы получить то же значение $\Delta\sigma$. Отсюда следует, что

$$B' = 0{,}058 \frac{\lg 1{,}9}{0{,}1} = 0{,}16 \text{ и } B = 0{,}84.$$

Наблюдаемое повышение B при переходе от области потенциалов, з которой было исследовано электрокапиллярное поведение амальгам Tl, к области, в которой измерялись электрокапиллярные кривые ртути з растворах солей таллия, лишь в небольшой части может быть отнесено а счет увеличения емкости двойного слоя, а в основном указывает на ереход адсорбции в виде атомов к адсорбции в виде ионов. В этом легко бедиться, если рассмотреть, какие значения B следовало бы ожидать з последнем случае. Обозначим через ψ_{Tl^+} значение потенциала в двойном лектрическом слое, создаваемое зарядами поверхности и ионами двойного лоя в той точке, в которой происходит адсорбция иона Tl^+. Очевидно, что

$$\Delta\sigma = \Phi_1 (RT \ln a_{Tl^+} - F\psi_{Tl^+}), \tag{12}$$

где Φ_1— некоторая неизвестная функция.

Из сопоставления уравнений (12) и (11) следует, что при ионной адсорбции таллия и ψ_{Tl^+} постоянном $B' = 0$ и $B = 1$. Наблюденное значение B аким образом весьма близко к значению, которое может ыть получено в случае ионой адсорбции, если ψ_{Tl^+} отосительно мало изменяется φ. Значение $B' = 0{,}16$ объяснимо, если предположить, то ψ_{Tl^+} возрастает на 0,016 ри увеличении φ на 0,1. акой масштаб изменений отенциала ψ_{Tl^+} при изменеии φ представляется правдоодобным. Это подтверждает праведливость предположения об ионном характере дсорбции таллия на поверхости ртути в растворах солей таллия.

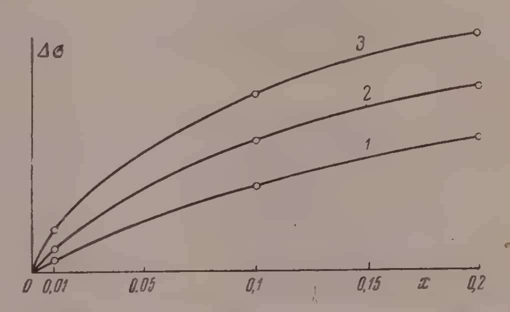


Рис. 3. Зависимость снижения пограничного натяжения $\Delta\sigma$ от концентрации $TlNO_3$ в растворах N KNO_3 + 0,01 N HNO_3 + x $TlNO_3$ = 1-φ = =−0,25; 2-φ = — 0,35 3-φ = — 0,45

Из вышеизложенного вытекает также, что в уравнении (6) при рассморении электрокапиллярных кривых ртути в растворах солей таллия можо опустить член FA_{Tl}. При постоянном μ_{Tl^+} это уравнение сводится таким бразом к обычному уравнению Липпмана — Гельмгольца, что дает боснование для трактовки наблюденных значений $\varphi_{макс}$, как потенциалов улевого заряда. Этот вывод подтверждается также величиной $d\varphi_{макс}/d\lg c_{Tl^+}$. Последняя равна 0,133 в случае фона N Na_2SO_4 и 0,124 в случае она N KNO_3, что близко по величине к значениям, которые наблюаются в растворах, содержащих типичные поверхностно-активные аниоы и обратно им по знаку [9].

Значительно более высокая поверхностная активность $TlNO_3$ по сравнению с Tl_2SO_4 заставляет предположить, что адсорбируются на поверхости ртути не только простые ионы Tl^+, но и комплексные, содержащие аллий катионы. Снижение σ в растворах солей таллия, особенно в случае астворов на фоне KNO_3, сохраняется и при наиболее положительных начениях φ, обнаруживая в этой области потенциалов лишь медленное бывание при росте φ. Этот эффект, вероятно, связан с адсорбцией омплексных анионов.

Некоторые ориентировочные опыты были проведены с солями кадмия. В растворе N $CdSO_4$ наблюдается небольшой сдвиг максимума в положиельную сторону (на 0,015), указывающий на слабую поверхностную ктивность катиона Cd^{2+}; в растворах $CdCl_2$ наблюдается, однако, небольюй эффект обратного знака, вызванный, по-видимому, адсорбцией комлексных анионов.

ВЫВОДЫ

1. Измерены электрокапиллярные кривые ртути в растворах Tl_2SO_4 и $TlNO_3$. Показано, что ион таллия ведет себя как типичный поверхностно-активный катион, адсорбция которого вызывает смещение электрокапиллярного максимума в сторону более положительных потенциалов на величину, доходящую до 0,29 V в N KNO_3+ 0,2 N $TlNO_3$.

2. Показано, что вывод об адсорбции ионов таллия из растворов солей таллия на поверхности ртути не противоречит выводу об адсорбции таллия в атомарной форме на границе между амальгамами таллия и растворами, не содержащими в заметной концентрации ионы таллия, к которому пришли А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая.

3. Высказано предположение, что в адсорбционном процессе участвуют не только простые, но и комплексные ионы таллия.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
11.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Grahame, Ann. Rev. Phys. Chem., 6, 337, 1955.
2. M. Devanathan, Trans. Farad. Soc., 50, 373, 1954.
3. А. Н. Фрумкин и М. А. Ворсина, Журн. физ. химии, 17, 295, 1943; Acta phys.-chim. URSS, 18, 242, 1943.
4. G. Gouy, Ann. chim. phys., (7) 29, 145, 1903.
5. G. Gouy, Ann. phys., (9), 6, 5, 1916.
6. G. Gouy, Ann. chim. phys., (8) 9, 75, 1906.
7. А. Н. Фрумкин и Ф. Сервис, Журн. физ. химии, 1, 52. 1930, Journ. Phys. Chem., 34, 74, 1930.
8. А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, Zs. phys. Chem., 136, 451, 1928.
9. О. А. Есин и В. Шихов, Журн. физ. химии, 17, 236, 1943; Б.В. Эршлер, Журн. физ. химии, 20, 679, 1946; Б.С. Гуренков, Журн. физ. химии, 30, 1830, 1956; А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 30, 2066, 1956.

ELECTROCAPILLARY PHENOMENA IN SOLUTIONS OF Tl SALTS

A. Frumkin and *A. Tit'evskaya* (*Moscow*)

Summary

1. Electrocapillary curves of Hg were obtained in solutions containing $TlNO_3$ and Tl_2SO_4. It was shown that the thallium ion behaves like a typical surface active cation. The adsorption of Tl^+ ions causes a shift of the electrocapillary maximum towards more positive values, attaining in the case of acidulated 1N KNO_3+ 0.2 N $TlNO_3$ 0.29 V.

2. In an earlier paper Frumkin and Gorodetskaya had come to the conclusion that thallium is adsorbed in an atomic form on the interface between thallium amalgams and solutions free of Tl^+ ions. It is shown by thermodynamic analysis that there is no contradiction between this conclusion and the present findings.

3. It is very probable that not only simple Tl^+ ions but also complex ions containing Tl take part in the adsorption process.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Н. И. Шуйкин и Т. И. Нарышкина

Благодаря своей чрезвычайно высокой химической активности, цикло-
ıентадиен нашел большое применение в лабораторной и промышленной
ıрактике [1]. Широкое использование циклопентадиена вызывает инте-
ес к изучению поведения этого углеводорода в различных условиях про-
ведения химических реакций.

Целью настоящей работы явилось определение скорости димеризации
циклопентадиена при различных температурах, в различных раствори-
елях, а также выяснение влияния некоторых стабилизирующих добавок
а скорость этой реакции.

Штоббе и Реус [2] при изучении реакции димеризации циклопентадиена впервые
становили влияние температуры на скорость димеризации. При этом было найдено,
то свет оказывает лишь малое влияние на этот процесс. Согласно другим данным [3],
зот и вода не влияют на скорость димеризации циклопентадиена.

Кинетика димеризации циклопентадиена как в газовой, так и в жидкой фазах
ироко изучена Вассерманом с соавторами [4—9] и другими исследователями [10,
1]. Изучение кинетики димеризации в растворах бензола [6, 7], этилового спирта,
ксусной кислоты, анилина, сероуглерода и толуола [9] показало, что природа указан-
ых растворителей оказывает некоторое влияние на скорость реакции. При этом зна-
ения константы уравнения Аррениуса:

$$k = Ae^{-E/RT},$$

меют тот же порядок, как и в реакции, протекающей в газовой фазе. Аналогичные
анные были получены и другими авторами [8, 12] с той лишь разницей, что в жидкой
азе димеризация к концу становится реакцией первого порядка, что объясняется об-
азованием высших полимеров.

При изучении кинетики димеризации циклопентадиена различными исследовате-
ями скорость этой реакции измерялась по изменению различных свойств во времени,
ак то: плотности [13], показателя преломления [2], магнитных свойств [6], упругости
ров [14].

Нами была исследована зависимость скорости спонтанной димеризации
иклопентадиена от температуры в интервале —80 +30° и выяснено
лияние на кинетику реакции различных растворителей, таких, как ацето-
итрил, эфир, бензол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, хлорбен-
ол, а также стабилизирующих добавок.

Степень превращения циклопентадиена в дициклопентадиен опреде-
ялась по изменению показателя преломления исследуемой смеси.

При подстановке экспериментальных данных в кинетическое уравнение
торого порядка $dc/dt = k(a - c)^2$ был получен ряд совпадающих констант.
этом уравнении k — константа скорости реакции димеризации цикло-
ентадиена, c — концентрация прореагировавшего циклопентадиена,
— начальная концентрация циклопентадиена. Из совпадения констант
едует, что реакция димеризации циклопентадиена в достаточно широ-
ом интервале температур —10, +30°, подчиняется уравнению второго
орядка. Показано также, что изменение константы скорости с температу-
ой удовлетворяет уравнению Аррениуса.

В результате проведенного исследования реакции димеризации цикло-
ентадиена найдено, что константа скорости реакции димеризации ци-
лопентадиена в наибольшей степени зависит от температуры и в мень-
ей мере от природы растворителя и ингибирующих добавок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние различных факторов на скорость димеризации циклопентадиена. Циклопентадиен, полученный термической деполимеризацией дициклопентадиена, имел т. кип. 41,5—42°, d_4^{20} 0,8021 и n_D^{20} 1,4440.

В каждый опыт бралось по 10 *мл* свежеперегнанного углеводорода, и через определенные промежутки времени измерялся показатель преломления исследуемой смеси.

Влияние температуры. Данные, касающиеся спонтанной димеризации циклопентадиена при различных температурах, представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Из рассмотрения данных табл. 1 видно, что с повышением температуры значительно возрастает скорость димеризации циклопентадиена. Так, константа скорости увеличивается в 112 раз с повышением температуры от —10 до +30°. При низких температурах (—78°) димеризация циклопентадиена практически не идет, что может быть использовано для сохранения циклопентадиена в мономерной форме.

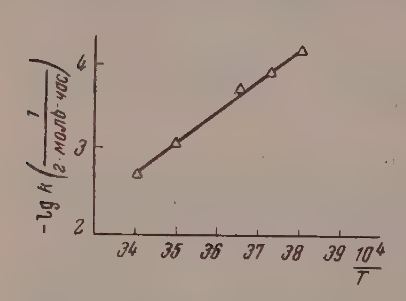


Рис. 1. Изменение логарифма константы скорости димеризации циклопентадиена с температурой

На рис. 1 представлена зависимость логарифма константы скорости димеризации циклопентадиена от температуры. Расположение точек на прямой линии показывает, что изменение константы от температуры подчиняется уравнению Аррениуса.

Влияние природы растворителей. Результаты определения скорости димеризации циклопентадиена в различных растворителях представлены в табл. 2 и на рис. 2. Разбавление циклопентадиена растворителями производилось в объемном отношении 1 : 1.

Таблица 1

Зависимость скорости димеризации циклопентадиена от температуры

Т. опыта в °С	Количество (вес. %) прореагировавшего циклопентадиена во времени; время в часах: 24	48	72	96	120	144	168	192	216	240	Константа скорости $\frac{л}{г\text{-}моль/час}\cdot 10^4$
—78	Димеризация не идет										—
—10	1	2	4	6	8	11	—	16	18	19	0,79
— 5	1	4	8	11	14	—	19	22	25	27	1,36
0	2	7	12	17	22	26	—	35	39	42	1,87
+ 5	5	16	25	34	39	—	48	52	56	60	4,00
+15	13	26	38	48	—	65	70	75	79	83	11,9
+20	22	42	60	72	80	86	—	92	94	96	20,22
+25	32	68	80	97	98	99	—	100	—	—	31,30
+30	60	89	97	99	—	100	—	—	—	—	87,4

Из данных табл. 2 видно, что разбавление циклопентадиена растворителями в различной степени уменьшает скорость его димеризации. Наиболее эффективное замедление скорости димеризации наблюдается в ацетонитриле. По сравнению с чистым циклопентадиеном, константа скорос

Таблица 2

Скорость димеризации циклопентадиена в различных растворителях

Растворитель	t °C	Количество (вес. %) прореагировавшего циклопентадиена, время в часах: 24	48	72	96	120	168	192	216	240	Константа скорости в $\frac{л}{г\text{-}моль/час}\cdot 10^4$
Ацетонитрил	20	7	15	22	28	34	38	42	44	46	5,9
»	18	5	12	18	24	28	35	39	42	44	4,9
»	15	3	9	15	20	24	32	36	39	42	3,9
Эфир	20	9	16	23	30	27	47	52	56	59	8,2
Бензол	20	10	18	26	35	42	52	57	63	68	10,5
Четыреххлористый углерод	20	11	23	33	42	49	59	64	69	73	13,2
То же	17	18	17	24	30	36	46	51	55	59	7,7
» »	15	6	15	23	29	34	40	43	46	49	6,2
Хлорбензол	20	14	27	40	51	60	75	82	88	92	17,3
»	15	11	25	38	49	58	77	78	83	87	14,7
Дихлорэтан	20	12	26	38	46	54	67	72	76	79	17,6

Таблица 3

Кинетические данные реакции димеризации циклопентадиена в чистом виде и в растворах

Условия протекания реакции	T	E, *кал/моль*	A *л/г-моль/час*
Спонтанная димеризация	263	16,91	$11,4\cdot 10^9$
	268		
	273		
	278		
	288		
	293		
Димеризация в ацетонитриле	288	16,45	$14,5\cdot 10^8$
	291		
	293		
Димеризация в четыреххлористом углероде	288	17,85	$20,8\cdot 10^9$
	290		
	293		

димеризации его в ацетонитриле уменьшается в 3,5 раза. Более сильное разбавление циклопентадиена растворителями (1 : 2 и 1 : 3) способствовало еще большему замедлению реакции. Скорость димеризации циклопентадиена в растворителях, так же как и при спонтанной димеризации, зависит от температуры.

Кинетические данные реакции димеризации чистого циклопентадиена и димеризации его в растворах ацетонитрила и четыреххлористого углерода представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, значения энергий активации E отличаются на величины, близкие к погрешности определения. Поэтому различные значения константы скорости димеризации циклопентадиена в растворителях зависят от величины предэкспоненциального члена A. Это указывает на различные кинетические условия реакции димеризации циклопентадиена в чистом виде и в растворах.

Влияние стабилизирующих добавок. С целью выяснения действия некоторых веществ, ингибирующих процессы полимеризации, было исследовано влияние фенил-β-нафтиламина, гидрохинона, пирогаллола, ацетатов никеля и меди, стеарата меди, пикриновой кислоты, тринитротолуола, трибутилфосфита, хинона, о-крезола, β-нафтола, мочевины, тиомочевины, гексаметилендиамина, анилина, полухлористой меди и серы. Указанные ингибиторы добавлялись в количестве 0,1% от веса циклопентадиена. Результаты опытов с наиболее эффективными добавками предсталены в табл. 4 и на рис. 3.

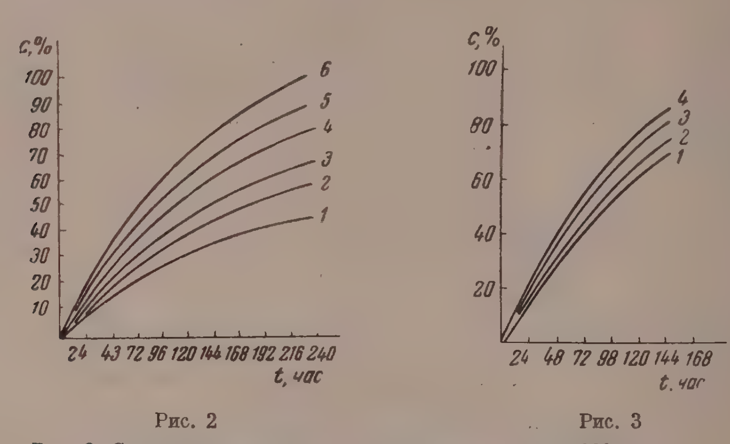


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Скорость димеризации циклопентадиена при 20° в различных растворителях; *1* — ацетонитрил; *2* — эфир, *3* — бензол; *4* — четыреххлористый углерод; *5* — хлорбензол; *6* — дихлорэтан

Рис. 3. Скорость димеризации циклопентадиена при 20° с добавками; *1* — фенил-β-нафтиламина; *2* —гидрохинона; *3* — пирогаллола, *4* — ацетата никеля

В результате проведенных опытов по димеризации циклопентадиена в присутствии стабилизирующих веществ выяснено, что наилучшими добавками, способствующими замедлению реакции, являются фенил-β-нафталин, гидрохинон, пирогаллол и ацетат никеля. Наименее эффективными из испытанных добавок оказались полухлористая медь и сера.

Таблица 4

Влияние стабилизирующих добавок на скорость димеризации циклопентадиена

Название добавок	t° C	Количество (в вес. %) образовавшегося дициклопентадиена, время в часах						E, кал/моль	A, л/(г-моль/час)	л/(г-моль/час)·1(
		24	48	72	96	120	144			
Фенил-β-нафтиламин	20	14	33	50	60	68	76			11,3
То же	18	11	26	42	56	64	71	19,31	28,2·10^{10}	8,9
» »	15	7	21	34	46	56	65			6,5
Гидрохинон	20	16	35	52	63	72	79			13,4
»	18	14	29	44	56	66	72	18,05	64,12·10^{9}	9,6
»	15	12	26	38	49	60	67			7,7
Пирогаллол	20	19	38	53	64	71	82	—	—	14,6
Ацетат Ni	20	20	37	54	65	74	83	—	—	15,7

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика реакции димеризации циклопентадиена в интер-
вале температур от —10 до +30° в различных растворителях, а также
в присутствии различных стабилизирующих добавок.

Показано, что наиболее полное консервирование циклопентадиена
достигается при низких температурах в пределах от —78 до —10°.

2. Определена константа скорости реакции димеризации циклопента-
диена в ацетонитриле, эфире, бензоле, четыреххлористом углероде, ди-
хлорэтане и показано, что значение ее существенно зависит от природы
растворителя. Из исследованных растворителей наибольший стабилизи-
рующий эффект дал ацетонитрил.

3. Найдено, что некоторые стабилизирующие добавки (фенил-β-нафтил-
амин, гидрохинон, пирогаллол, ацетат никеля) уменьшают скорость
димеризации циклопентадиена.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступила
21.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

. P. J. Wilson a. J. H. Wells, Chem. Rew., 34, 1, 1944.
. H. Stobbe, F. Reuss, Ann., 391, 151, 1912.
. G. R. Schulze, Oel u. Kohle, 14, 113, 1938.
. A. Wassermann, Journ. Chem Soc., 1936, 1028, 1946, 1089.
. G. A. Benford, A. Wassermann, Journ. Chem. Soc., 362, 1939.
. A. Khambata, A. Wassermann, Nature, 137, 496, 1936.
. A. Khambata, A. Wassermann, Nature, 138, 368, 1936.
. D. M. Newitt, A. Wassermann, Journ. Chem. Soc., 735, 1940.
. H. Kaufmann, A. Wassermann, Journ. Chem. Soc., 870, 1939.
. B. Raistrick, R. H. Sapiro, D. M. Newitt, Journ. Chem. Soc., 176, 1939.
. М. Г. Гоникберг и Л. Ф. Верещагин, Журн. физ. химии, 23, 1447, 1949.
. G. B. Kistiakowsky, W. H. Mears, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 1060, 1936.
. A. Etard, P. Lambert, C. R., 112, 945, 1891.
E. G. Barrett, L. J. Burrage, Journ. Phys. Chem., 37, 1029, 1933.

A KINETIC STUDY OF THE DIMERIZATION OF CYCLOPENTADIENE

N. I. Shuikin and *T. I. Naryshkina* (*Moscow*)

Summary

A kinetic study has been made on the dimerization of cyclopentadiene over the tem-
ature range of —10—+30° C in various solvents and in the presence of various sta-
izing addition agents.

It was shown that the cyclopentadiene is preserved to the greatest extent at low
peratures ranging from —78 to —10° C.

The rate constant of the dimerization reaction has been determined in the different
vents and it was shown that its value depends significantly upon the nature of the lat-
Of the solvents investigated acetonitrile has the greatest stabilizing effect.

A number of stabilizing agents were found to lower the rate of dimerization of the
lopentadiene.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ПРИБОР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Б. Н. Васильев

Исследование адсорбции газов и паров в широком интервале температур и давлений весьма важно для решения ряда принципиальных вопросов теории физической адсорбции. Однако вследствие значительных экспериментальных трудностей, связанных с работой при высоких давлениях, число работ, посвященных этой области, очень невелико [1—5]. В связи с этим, с целью изучения состояния вещества в адсорбционном слое, нами было проведено систематическое исследование адсорбции двуокиси углерода на силикагеле в интервале давлений от 0 до 80 *атм* и при температурах от —85° до +40°.

Настоящая статья посвящена описанию прибора, построенного для проведения этих исследований. В основу прибора положен объемный метод измерения адсорбции газов, несколько видоизмененный нами применительно к работе при высоких давлениях. Наиболее существенными особенностями прибора являются способ создания высоких давлений в сосуде с адсорбентом, не требующий применения компрессора, и отсутствие манометров для измерения высоких давлений.

Прибор, схематически изображенный на рис. 1, состоит из двух основных частей: части *А*, целиком сделанной из металла и рассчитанной на высокие давления, и части *В*, изготовленной из стекла, которая служит для объемных измерений количеств газа при давлениях, не превышающих атмосферное. Обе части прибора соединены посредством переходного шлифа *5* от металла к стеклу. Часть *А* состоит из металлической ампулки *1*, в которой находится адсорбент, и двух одинаковых металлических кранов *2* и *4*, соединенных между собой промежуточной U-образной трубкой *3*. Принцип создания высоких давлений в металлической части *А* заключается в количественном переведении измеренных в стеклянной части прибора порций газа в сосуд *1* путем глубокого охлаждения трубки *3* и последующего испарения вещества в малый объем, ограниченный краном *4*. После установления равновесия над адсорбентом часть газа, находящаяся при высоком давлении в трубке *3*, отсекается краном *2* и затем через кран *4* расширяется в стеклянную часть прибора известного объема, причем давление газа уменьшается до величины, меньшей 1 *атм*, и измеряется ртутным манометром.

Зная соотношение объемов трубки *3* и стеклянной части прибора, можно вычислить объемную концентрацию газа над адсорбентом, а по известному уравнению состояния газа определить и величину равновесного давления.

Успех измерений адсорбции этим методом полностью определился разработкой достаточно совершенной конструкции металлических кранов *2* и *4*. Эти краны одновременно должны выполнять функции запорного вентиля в системах с повышенным давлением и высоковакуумного крана и являются поэтому наиболее ответственными деталями прибора.

В связи с тем что эти краны полностью оправдали себя в работе и оказались вполне надежными, удобными и долговечными, мы считаем полезным подробно описать их устройство, так как они могут найти применение в аналогичных приборах. В имеющихся конструкциях кранов (не содержащих сальников и прокладок) перемещение запорного элемента осуществляется при помощи мембраны, а герметичность достигается деформацией, создаваемой в седле канала конусом или шариком. Однако для нашего исследования требовалось постоянство объемов частей прибора, разъединяемых краном, и поэтому мембрана оказалась непригодной, так как для нормальной длительной работы крана (при учете пропускной способности системы) необходимое перемещение запорного элемента должно быть не менее 1,5÷2 *мм*.

Такое перемещение нельзя обеспечить мембраной малого диаметра. Применение мембраны большого диаметра приводит к весьма громоздкой конструкции и не позволяет поддерживать в процессе эксплуатации крана постоянство объема рабочей камеры крана, так как в этом случае даже малые остаточные деформации седла могут привести к значительным изменениям объема. Примененный нами сильфон из нержавеющей стали легко обеспечивает перемещение на 3÷4 *мм* и позволяет создать удобную конструкцию крана, в которой изменение рабочего объема сведено к минимуму. Кр

показанный на рис. 2, состоит из корпуса *1*, в котором имеются два взаимно перпендикулярных канала, лежащих в одной плоскости. Нижняя часть корпуса оканчивается уплотняющим штуцером *12*. В широкой части вертикального канала корпуса помещается направляющая шпилька *2* с запрессованным в ее конец стальным шариком *3* диаметром 6 *мм* (из шарикоподшипника). Корпус и шпилька изготовлены из нержавеющей стали. Сильфон *4* приваривается одним концом к головке шпильки, а другим — к корпусу крана при помощи роликовой сварки. На верхнюю часть корпуса навинчивается стакан *5*. Возвратно-поступательное движение шпильки, необходимое для закрывания крана, получается при вращении гайки *11*. Шарикоподшипник *8* служит для уменьшения трения между шпилькой *2* и гайкой *11*. Для того чтобы разгрузить сильфон от скручивающего момента при завинчивании гайки *11*, в головку шпильки *2* вставлена шпонка *7*, концы которой помещаются в вертикальный паз стакана *5*. Высокое давление не может растянуть сильфон, так как шпилька *2* опирается на гайку *11*. Сильфон предохранен от изгиба тем, что зазор между ним и шпилькой, на которую он надет, сравнительно мал. Вследствие этого изменение объема сильфона при сокращении его высоты даже на 1 *мм* составляет около 0,10 *см*^{3}, что при объеме мертвого пространства 22 *см*^{3}

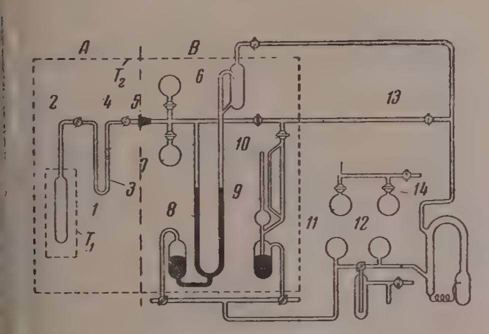


Рис. 1. Схема прибора

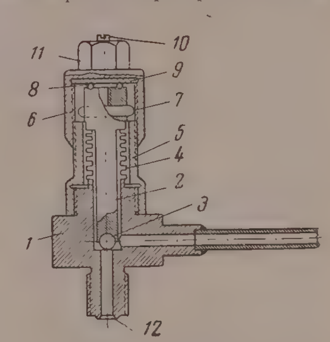


Рис. 2. Устройство металлического крана

соответствует изменению общего объема лишь на 0,5%. Таким образом изменение объема, вызванное остаточной деформацией седла крана, не может сказаться на результатах измерений. Примененный сильфон имел шесть гофров и следующие размеры: наружный диаметр 15 *мм*, внутренний диаметр 10 *мм*, толщина стенки 0,16 *мм*. Испытание сильфона на прочность под действием внутреннего давления показало, что необратимая деформация начинается при давлении в 200 *атм*, а под действием внешнего давления — около 400 *атм*.

При изготовлении крана было обращено особое внимание на отделку уплотняющих поверхностей, которые были тщательно отшлифованы. Малейшие царапины, риски или волосность ведут к ухудшению герметичности. Шпонка *7* предохраняет шпильку с запрессованным в нее шариком от поворотов при открывании и закрывании крана, что обеспечивает отсутствие преждевременного износа поверхности седла.

Экспериментально было найдено, что наилучшая герметичность крана и наибольшая продолжительность его работы получаются при условии, если диаметр закрываемого крана равен $^3/_4$ диаметра шарика. Проведенные испытания показали, что кран описанной конструкции держит вакуум порядка $1 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. в течение нескольких дней, а при давлении в 65 *атм* утечка была меньше, чем $2 \cdot 10^{-3}$ *ммоля* газа за одни сутки.

Соединительная трубка припаивается к телу крана тугоплавким припоем. На уплотняющий штуцер одного крана навинчивается адсорбционный сосуд, а на штуцер другого — шлиф. Адсорбционный сосуд и шлиф изготовлены из латуни. Герметичность соединения достигается без применения прокладок и обеспечивается при свинчивании врезанием треугольного выступа торцовой поверхности штуцера в поверхность более мягкого материала адсорбционного сосуда и шлифа.

Баллоны *6* и *7* и U-образный ртутный манометр служат для измерения количеств газа, вводимых в трубку *3* или выпускаемых из этой трубки. Эвакуирование прибора осуществляется общепринятым способом при помощи масляного форвакуумного насоса и диффузионного двухступенчатого насоса Лэнгмюра, позволяющих откачивать систему до давления меньше $1 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. Манометр Мак-Леода *9* служит только для контроля высокого вакуума при откачке адсорбента и отъединяется во время опыта краном *10*. Баллоны *11* и *12* служат для хранения гелия и исследуемого газа (в данном случае двуокиси углерода).

Весь прибор, за исключением системы откачки и баллонов *11* и *12*, помещен в воздушный термостат. Температура этого термостата для устранения возможной конденсации двуокиси углерода при высоких давлениях была выбрана выше критической

температуры для этого вещества (31°) и поддерживалась на уровне 32° с точностью ±0,1. Во время опытов ампулка с адсорбентом тщательно термостатировалась, что имеет особенно важное значение при высоких давлениях. Для измерений адсорбции при температуре +25° и выше ампулка *1* помещалась в термостат T_1, питаемый через змеевик водой из ультратермостата. При помощи этого термостата температура адсорбента поддерживалась с точностью ±0,01°. Для измерений при температурах 0° и ниже применялся криостат, позволявший в интервале от 0 до —85° поддерживать температуру с точностью ±0,01°. Этот криостат будет подробно описан в другой статье.

Перед проведением адсорбционных измерений поверхность силикагеля очищалась попеременной адсорбцией двуокиси углерода и откачкой ее при температуре 250° до достижения вакуума $\sim 10^{-6}$ *мм* рт. ст. После этого закрывались краны *2* и *13*, из баллона *12* через кран *14* вводилась первая порция двуокиси углерода в известный объем стеклянной части прибора. Давление этого газа измерялось U-образным манометром при помощи катетометра, позволявшего вести отсчет с точностью ±0,01 *мм*. Измеренная порция газа количественно переводилась в металлическую трубку *3* путем охлаждения ее жидким азотом. После того как весь газ переведен в трубку *3*, кран *4* закрывался и затем убирался сосуд Дьюара с жидким азотом. При нагревании трубки *3* двуокись углерода испаряется в пространство между кранами *2* и *4*, после чего через кран *2* она впускается в сосуд с адсорбентом. Метод определения равновесного давления был нами уже рассмотрен.

Вычисление количества адсорбированного вещества для тех температур, для которых имеются весьма надежные литературные данные по сжимаемости двуокиси углерода (0, +25, +32, +40°), производилось обычным для объемного метода путем. Для тех же температур, для которых такие данные отсутствуют, в специальных опытах определялось количество двуокиси углерода при температуре опыта, находящееся в газовой фазе над адсорбентом при различных давлениях. С этой целью адсорбент в ампулке заменялся металлическими шариками диаметром 3 *мм* с гладкой полированной поверхностью, общий объем которых был точно равен объему адсорбента, и затем определялось количество вещества в адсорбционном сосуде при различных давлениях. Эти измерения позволяли непосредственно определять зависимость количества двуокиси углерода в мертвом пространстве от давления для каждой температуры, и полученные калибровочные кривые применялись для введения необходимых поправок в результаты адсорбционных измерений. Конечно, эти поправки можно также ввести на основании уравнения состояния.

В описанном приборе были проведены систематические исследования адсорбции двуокиси углерода на силикагелях двух различных структурных типов при температурах от —85° до +40° в интервале давлений от 0 до 80 *атм*. Результаты этих исследований и их обсуждение будут изложены в другом сообщении.

В заключение приношу глубокую благодарность М. М. Дубинину, Б. П. Берингу и В. В. Серпинскому за ценные советы и помощь в постановке исследования.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
29.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Briggs a. W. Cooper, Proc. Roy. Soc., Edinburgh, 41, 119, 1921.
2. J. W. McBain a. G. T. Britton, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 2198, 1930.
3. H. E. Morris a. O. Maass, Canad. Journ. Res., 9, 240, 1933.
4. A. S. Coolidge a. H. J. Fornwalt, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 561, 1934.
5. A. Antropoff, Koll.-Zs., 121, 11, 1952.

AN APPARATUS FOR THE STUDY OF ADSORPTION AT HIGH PRESSURES

B. N. Vasil'ev (*Moscow*)

Summary

An apparatus is described for the volumetric measurement of the adsorption of gases and vapors at pressures of 1.10^{-3} to 100 atm. and a wide range of temperatures.

A method is presented for obtaining and measuring high pressures without the use of a compressor and of high pressure manometers.

The construction of a grease-less metallic stop cock is given designed to operate at pressures ranging from $1\cdot 10^{-6}$ to 100 atm.

ДИСКУССИЯ

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЯМИ АТОМОВ И ВАЛЕНТНО-ЭЛЕКТРОННЫМИ ЗАРЯДАМИ СВЯЗЕЙ

Г. В. Быков

История науки дает многочисленные примеры того, что считавшиеся непоколебимыми научные понятия оказываются по мере совершенствования методов исследования лишь первыми приближениями к истине, требующими дальнейшего уточнения и развития.

Такими понятиями, верными лишь в первом приближении, следует считать ныне понятия о простой ковалентной связи — образованной двумя σ-электронами, понятие о кратных связях — образованных двумя σ-электронами и двумя или четырьмя π-электронами, и понятие об ароматической связи, образованной двумя σ-электронами и одним π-электроном, т. е. вообще понятие о ковалентной связи, образованной целым числом электронов [1].

Недостаточность понятий о кратных связях выявилась при изучении бутадиена и аналогичных соединений. Было установлено, что центральная связь в бутадиене по своим свойствам занимает промежуточное положение между простой ковалентной связью в этане и двойной связью в этилене. Поэтому было предположено, что между центральными углеродными атомами в бутадиене и, вообще, между кратными (ароматическими) связями в сопряженных системах имеется некоторая доля π-связи. С удлинением цепи это различие в связях постепенно сглаживается, а в полиметиновых цепях цианиновых красителей почти совсем исчезает. Очевидно, что при сопряжении кратных связей происходит не только выравнивание свойств связей, но и выравнивание их π-электронных облаков; оно начинается с молекулы бутадиена, в котором доля π-электронного облака, приходящегося на «двойную» связь, меньше двух π-электронов, а доля π-электронного облака центральной «простой» связи больше нуля.

В дальнейшем мы будем называть долю общего π-электронного облака молекулы, приходящуюся на данную связь X′— Y′, ее π-электронным зарядом $A_{x'y'}$.

Следуя укоренившейся терминологии, можно было бы вместо «π-электронного заряда» сказать «π-электронная плотность связи». Однако, вообще говоря, если электронный заряд одной связи, выраженный в электронных единицах, больше электронного заряда другой связи, отношение между плотностями электронных облаков этих связей может быть и обратным.

Экспериментально установленные различия в одноименных σ-связях заставляют принять, что σ-электронное облако, созданное за счет валентных электронов какого-либо атома, как правило, распределяется не равномерно по всем связям, образуемым данным атомом. Тогда по аналогии с понятием о π-электронном заряде можно ввести понятие о σ-электронном заряде как о доле общего σ-электронного облака, приходящейся на данную связь.

Очевидно, что как для π-, так и для σ-электронных зарядов или, обобщая, для валентно-электронных зарядов связей справедливо уравнение $\Sigma A = n$ (1), где A — σ- или π-электронный заряд связи, а n — число соответствующих электронов в молекуле.

Простые и сложные ковалентные связи можно различать по составу их электронных зарядов. Простые ковалентные связи — это связи, обладающие лишь σ-электронными зарядами. Сложные ковалентные связи обладают смешанными σ- и π-электронными зарядами. Сложные связи можно разделить на пять групп:

1. Связи $C^{2\pi}$ — $C^{2\pi}$ в ацетилене, $C^{2\pi}$ — $N^{2\pi}$ в нитрилах, $N^{2\pi}$ — $N^{2\pi}$ в молекуле азота.

2. Связи $C^{2\pi}$ — C^{π} в аллене, C^{π} — C^{π} в этилене, C^{π} — O^{π} в карбонильной группе, C^{π} — N^{π} в оксимах, N^{π} — N^{π} в азогруппе, $N^{2\pi}$ — O^{π} в нитрогруппе.

3. Связь C^{π} — C^{π} в бензоле и других ароматических соединениях, C^{π} — N^{π} в пиридине, хинолине и т. п.

4. Центральная связь $C^{2\pi}$ — $C^{2\pi}$ в диацетилене и дициане, центральная связь $C^{2\pi}$ — C^{π} в винил- и фенилацетилене, центральная связь C^{π} — C^{π} в бутадиене и дифениле, связь C^{π} — N^{π} в азосоединениях и т. п.

5. Связь $C^{2\pi} — CH_3$ в метил- и диметилацетилене и в метилцианиде, $C^{\pi} — CH_3$ в пропилене, изобутилене, толуоле, ксилолах и т. п., связи $C^{2\pi}$ — Н в ацетилене, C^{π} — Н в этилене и т. п.*.

Первые три группы связей отличаются между собой по величине π-электронного заряда: в первой группе он наибольший, в третьей — наименьший. Отличительную черту связей четвертой группы составляет то, что они находятся в молекулах между связями первых трех групп, по сравнению с которыми обладают всегда меньшими зарядами. К пятой группе принадлежат связи, имеющие со связями первых трех групп только один общий атом.

В наших формулах сложные связи первых трех групп будут изображены, как правило, жирными черточками, а связи четвертой и пятой групп — обыкновенными «светлыми» черточками. Знаки атомов, дающих в систему один π-электрон, имеют верхние индексы π, а знаки атомов - доноров двух π-электронов отмечены индексом 2π.

Во избежание громоздких описательных оборотов будем называть:

σ-соединениями (например, σ-углеводородами) — соединения, не содержащие сложных связей;

π-соединениями (например, π-углеводородами) — соединения, содержащие сложные связи;

σ-атомами (σ-углерод, σ-атом азота и т. п.) — атомы, не являющиеся донорами π-электронов; π-атомами — атомы-доноры одного π-электрона; 2π-атомами — атомы-доноры двух π-электронов.

Распределение σ- и π-электронных облаков по связям, так же как и вдоль связи, зависит от притяжения атомами (точнее, атомными остовами) валентных электронов. Эту способность атомов в валентном состоянии притягивать электроны Паулинг [2] называет электроотрицательностью ** и вычисляет значение электроотрицательностей из термохимических данных. Недавно Хаггинс [3] уточнил шкалу Паулинга. Подобную же шкалу, но исходя из молекулярных спектров, предложил Горди [4]. Б. В. Некрасов [5] вычисляет энергию притяжения атомными остовами электронных облаков валентных связей из энергий ионизации атомов, прибегая для атомов, сохраняющих свободные пары электронов валентного слоя, к эмпирическому уравнению. Эту энергию притяжения он называет электросродством. Шкалу электросродства Б. В. Некрасов использует для теоретического расчета дипольных моментов.

В табл. 1 сопоставлены значения электроотрицательностей (электросродства) по данным названных авторов, отнесенные, как это сделано Б. В. Некрасовым, к электроотрицательности водорода, принятой за единицу.

Не вдаваясь в сравнительный анализ теоретических и экспериментальных обоснований значений электроотрицательностей, предложенных разными авторами, отметим только, что для ориентировочного расчета распределения σ- и π-электронных зарядов по предлагаемой нами далее схеме может служить любая шкала из приведенных в табл. 1, так как качественная картина получится приблизительно одна и та же.

До сих пор значения электроотрицательностей употреблялись для расчета тех или иных характеристик связей между атомами, вне зависимости от остальных связей этих же атомов. Предлагаемый нами метод расчета валентно-электронных зарядов учитывает влияние на данную связь электроотрицательностей атомов, образующих другие, непосредственно к ней примыкающие связи. Он аналогичен по своей идее методу расчета дипольных моментов по Б. В. Некрасову. Однако если на расчет дипольных моментов накладывалось то ограничение, что его можно было применять лишь к молекулам типа XY_m, то расчет электронных зарядов связей по сути дела имеет смысл лишь тогда, когда около атомов, образующих связь, если они одинаковы, координированы разные атомы. Таким образом, если Б. В. Некрасов свое основное положение формулирует в следующих словах: «Из самого определения электросродства вытекает, что электронное облако валентной связи должно распределяться между обоими соединенными ею атомами прямо пропорционально их электросродству», то мы скажем: из самого определения электроотрицательности *** вытекает, что валентно-электронное облако какого-либо атома должно распределяться между всеми связями, которые он образует с другими атомами, прямо пропорционально их электроотрицательностям.

---

* π-электронное облако, образуемое за счет электронов какого-либо атома, распространяется на все связи, в которые он входит, а не только в сторону атомов-доноров π-электронов [1].

** Другие химики часто связывают с тем же термином понятие о способности свободных атомов к присоединению или отдаче электронов и в качестве меры ее принимают сумму ионизационного потенциала и электронного сродства данного вида атомов. Нас, однако, интересует электроотрицательность атомов лишь в их валентных состояниях.

*** Из двух терминов «электроотрицательность» и «электросродство» мы предпочитаем первый, как более употребительный.

Таблица 1

Относительные электроотрицательности углерода, азота, кислорода, серы и галоидов (водородная шкала)

	H	C	N	O	S	F	Cl	Br	J
Паулинг	1,00	1,2	1,4	1,7	1,2	1,9	1,4	1,3	1,1
Хаггинс	1,00	1,18	1,39	1,59	1,18	1,77	1,43	1,34	1,20
Горди	1,00	1,20	1,40	1,62	1,19	1,85	1,39	1,29	1,15
Некрасов	1,00	1,19	1,71	2,03	1,30	2,31	1,43	1,37	1,24

Таким образом, доля атома X′ в валентно-электронном заряде связи X′ — Y′ пропорциональна $n_{x'}$ — числу электронов, данных атомом X′ в систему, и отношению $E_{y'}$ — электроотрицательности атома Y′ к ΣE_y — сумме электроотрицательностей атомов, непосредственно связанных с X′. То же можно сказать и о доле электронного заряда связи X′ — Y′, внесенной атомом Y′. Суммарный заряд $A_{x'y'}$ связи X′ — Y′ равен

$$A_{x'y'} = \frac{n_{x'}E_{y'}}{\Sigma E_y} + \frac{n_{y'}E_{x'}}{\Sigma E_x} \,. \tag{2}$$

В трех случаях это уравнение принимает более простой вид.

Для симметричных связей, подобных связям C — C в этане и бензоле, $n_{x'} = n_{y'}$, $E_{y'} = E_{x'}$, $\Sigma E_y = \Sigma E_x$ и

$$A_{x'y'} = 2\,\frac{n_{x'}E_{x'}}{\Sigma E_x} \,. \tag{3}$$

Если Y′ — какой-либо одновалентный атом, например водород или галоид, то $n_{y'} = 1$, $E_{x'} = \Sigma E_x$ и

$$A_{x'y'} = \frac{n_{x'}E_{y'}}{\Sigma E_y} + 1. \tag{4}$$

Так как общее число валентных электронов данного атома представляет собою в общем случае сумму σ- и π-электронов, то уравнения (2) и (3) позволяют рассчитывать отдельно σ- и π-электронные заряды связей. Уравнение (4) применимо к вычислению только σ-электронных зарядов. Для связей пятой группы, образованных π-атомом X′ и σ-атомом Y′, расчет π-электронных зарядов производится по уравнению (5), которое получается из (2), учитывая, что $n_{y'} = 0$:

$$A_{x'y'} = \frac{n_{x'}E_{y'}}{\Sigma E_y} \,. \tag{5}$$

Вычисленные по уравнениям (2), (3) и (4) σ-электронные заряды связей C—C и C — H с использованием относительной электроотрицательности углерода $E_C = 1{,}19$, приведены в табл. 2. Таблица носит иллюстративный характер, так как, если значение электроотрицательности углерода придется изменить, то изменятся и абсолютные значения σ-электронных зарядов, но общая картина останется прежней.

Расчет σ-электронных зарядов по уравнениям (2) и (4) с использованием шкалы Б. В. Некрасова для этаноламина дает

```
              H      H
              |      |
H —1,91— O —2,64— C —1,90— C —2,51— N —1,94— H
              |      |              \
           1,77|  1,82|               H
              H      H
```

Расчет по уравнениям (2), (4) и (5) σ- и π-электронных зарядов в хлорацетилене дает (цифры нижней строки относятся к π-электронным зарядам)

$$H^{1,91}_{0,91}C^{2\pi 2,00}_{\quad 2,00}C^{2\pi 2,09}_{\quad 1,09}Cl.$$

Возникает естественное сомнение в правомерности принятия одинаковой электроотрицательности для σ-, π- и 2π-углеродных атомов. Горди предлагается для 2π-углерода $E_{2\pi} = 1{,}33$ (в пересчете на водородную шкалу), однако это значение кажется нам слиш-

Таблица 2

σ-Электронные заряды связей в углеводородах* (в электронных единицах)

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_1^{π}	C_2^{π}	C_3^{π}	$C_1^{2\pi}$	$C_2^{2\pi}$	H
C_1	2,27	2,22	2,18	2,14	—	2,19	2,14	—	2,14	1,95
C_2	2,22	2,17	2,13	2,09	—	2,14	2,09	—	2,09	1,91
C_3	2,18	2,13	2,08	2,04	—	2,10	2,04	—	2,04	1,88
C_4	2,14	2,09	2,04	2,00	—	2,06	2,00	—	2,00	—
C_1^{π}	—	—	—	—	2,24	2,18	2,12	—	2,12	1,94
C_2^{π}	2,19	2,14	2,10	2,06	2,18	2,11	2,06	—	2,06	1,89
C_3^{π}	2,14	2,09	2,04	2,00	2,12	2,06	2,00	—	2,00	—
$C_1^{2\pi}$	—	—	—	—	—	—	—	2,17	2,09	1,91
$C_2^{2\pi}$	2,14	2,09	2,04	2,00	2,12	2,06	2,00	2,09	2,00	—
H	1,95	1,91	1,88	—	1,94	1,89	—	1,91	—	—

* Индексы при знаках углерода указывают, со сколькими атомами углерода связан данный атом, например C_2—вторичный σ-атом углерода, C_1^{π}—первичный π-атом углерода и т. д.

ком низким. Очевидно, что шкала электроотрицательностей должна быть уточнена и расширена путем расчета электроотрицательностей по данным о распределении валентно-электронных зарядов, полученным другими методами. Затем можно будет установить законы изменения электроотрицательностей в результате взаимного влияния атомов. Но это — задача будущего, а для качественного суждения о распределении валентно-электронных зарядов по связям и для сравнения с данными, полученными другими методами, расчеты по уравнениям (2)—(5) с использованием той или иной шкалы электроотрицательностей могут принести пользу уже и в настоящее время.

ВЫВОДЫ

1. Облако валентных электронов распределяется по связям в молекуле таким образом, что σ- и π-электронные заряды связей в общем случае не равны целому числу электронов.

2. Кроме простых, или собственно σ-связей, можно наметить еще пять групп сложных σ-, π-связей.

3. Валентно-электронные заряды связей могут быть рассчитаны, исходя из значений электроотрицательностей атомов; предложена схема расчета.

Поступила
1.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 531, 1956.
2. Л. Паулинг, Природа химической связи, пер. с англ., ИИЛ, М.—Л., 1947, стр. 67.
3. M. L. Huggins, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 4124, 1953.
4. W. Gordy, Journ. Chem., Phys., 14, 305, 1946.
5. Б. В. Некрасов, Журн. общ. химии, 16, 1797, 1946.

ОБ ОТВЕТЕ М. М. ПАВЛЮЧЕНКО НА КРИТИКУ ЕГО ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Б. В. Ерофеев

В [1, 2] нами была опубликована критика представлений М. М. Павлюченко о механизме реакций твердых веществ, идущих через возникновение и рост ядер твердого продукта. На первую из этих статей М. М. Павлюченко не ответил и лишь после появления второй нашей статьи напечатал ответ [3].

Напомним кратко основные положения нашей критики.

1. Представления М. М. Павлюченко не удовлетворяют требованию о том, чтобы механизм термического разложения твердых веществ, постулируемый любой теорией, при переходе к условиям равновесия приводил к независимости упругости диссоциации от соотношения между величинами общих поверхностей двух твердых фаз.

2. Взгляды, развиваемые М. М. Павлюченко, не удовлетворяют принципу «микроскопической обратимости», так как из них вытекает необходимость существования двух разных механизмов для прямой и обратной реакций.

3. М. М. Павлюченко не вводит поправок на теплоту адсорбции при рассмотрении энергий активации, наблюдаемых на опыте в таких реакциях, как образование кристаллогидратов, аммиакатов, в которых энергия активации представляет составную величину, а именно:

$$E_{оп} = E_{ист} - |Q_{адс}|, \qquad (1)$$

где $|Q|$ — абсолютная величина теплоты адсорбции. Нельзя поэтому из того факта, что экспериментально найденный температурный коэффициент скорости образования, например, некоторых аммиакатов равен единице, делать заключение, что истинная энергия активации этого процесса равна нулю и что, следовательно, в этом процессе не может быть снижения энергии активации.

Соответствующее исправление на теплоту десорбции может требоваться и для некоторых реакций термического распада.

Следует также отметить, что если бы даже истинная энергия активации, скажем, образования какого-либо из аммиакатов равнялась нулю, то это ни в какой степени не доказывало бы отсутствия каталитического действия твердого продукта.

В рассуждениях М. М. Павлюченко по этому вопросу имеется логическая ошибка. Он принимает, что если энергия активации процесса образования аммиаката равна нулю, то дальнейшее ее снижение невозможно, а потому невозможно и каталитическое действие твердого продукта. Однако в «доказательстве» этого доказуемое уже содержится в исходном предположении. Действительно, М. М. Павлюченко заранее считает, что нулевая энергия активации относится к процессу, идущему в отсутствие катализатора, и делает вывод, что каталитическое действие невозможно. Однако точно так же можно принять, что энергия активации, равная нулю, относится к катализируемому процессу и что в отсутствие катализатора энергия активации должна быть больше.

4. Представления М. М. Павлюченко [4] не могут объяснить сферической формы ядер твердого продукта, возникающих при термическом распаде или других реакциях твердых веществ с высокой кристаллографической симметрией, например, сферических ядер, образующихся при выветривании кристаллов хромовых квасцов (кубическая симметрия) [5], или сферических ядер металлического серебра, наблюдаемых при восстановлении октаэдрических кристаллов бромистого серебра [6].

5. Для обоснования своих взглядов М. М. Павлюченко привлекает экспериментальный материал [7] по исследованию кинетики реакций, в которых имеет место образование твердых растворов между исходным и конечным твердыми компонентами. Между тем в реакциях такого рода типичный автокатализ не обязателен.

Как же отвечает М. М. Павлюченко на наши возражения? Прежде всего он заявляет, что наши возражения «... в основном содержат аргументы 20—30-летней давности» [3]. На это можно заметить, что научная истина, сколько бы ни прошло лет с момента ее установления, остается таковой, а ошибки, как бы они ни были новы, не могут внести в развитие науки что-нибудь полезное.

По существу, в результате «ответа» М. М. Павлюченко не снимается ни одно из наших возражений.

В связи с первым пунктом нашей критики М. М. Павлюченко пишет, что «легко показать и обосновать, что механизм реакций, протекающих вдали от равновесия, отличается от механизма тех же реакций к моменту установившегося равновесия». Это положение совершенно неверно и находится в противоречии с теорией флуктуаций (см. ниже). Своим утверждением о существовании двух механизмов одной и той же реакции М. М. Павлюченко фактически признает в то же время, что при равновесии реакция должна ограничиваться поверхностью соприкосновения двух твердых фаз. Он не показывает, да, очевидно, и не может показать, как это положение может быть выполнено при условии независимости скорости реакции от присутствия твердого продукта реакции. Следовательно, предположение, делаемое М. М. Павлюченко о существовании двух механизмов реакции, есть результат невозможности для М. М. Павлюченко объяснить постоянство равновесных давлений газообразных компонентов в реакциях твердых веществ без привлечения для этого каталитического действия твердого продукта.

Представление о двух механизмах реакций, как уже отмечено выше, находится в противоречии с теорией флуктуаций. В результате статистического характера равновесия в системе всегда будут иметься флуктуации энергии и других характеристических свойств системы. Наличие флуктуаций означает, что в отдельных участках системы всегда имеет место удаление от равновесного состояния. Следовательно, и при равновесии должен иметь место тот же механизм реакции, что и при удалении от равновесия. Таким образом не может существовать двух «механизмов» реакции, а единственный, существующий в данной реакции механизм имеет место как в условиях равновесия, так и в условиях отсутствия последнего.

Представление о двух «механизмах» М. М. Павлюченко «обосновывает» тем, что при равновесии якобы невозможны процессы образования кристаллических зародышей. Это неверно. Существование флуктуаций обеспечивает возможность образования новых зародышей также в условиях равновесия. Так, Я. И. Френкель [8] пишет по этому вопросу: «... в реальном газе, находящемся в состоянии равновесия, уже содержатся — хотя бы в незначительном количестве — зародыши жидкой или твердой фазы, в которую он стремится перейти при достаточном пересыщении».

Следует отметить, что ссылка М. М. Павлюченко на образование в реакциях термодинамически неустойчивых, активных твердых фаз ничего не меняет. Образование их лишь означает возможность существования различных равновесий в зависимости от состава существующей в данный момент твердой фазы, но не принципиальную невозможность существования равновесия вообще.

Совершенно ошибочно считает М. М. Павлюченко, что требование выполнения принципа микроскопической обратимости (п. 2 нашего возражения) основано на применении к реакциям твердых веществ правила фаз.

Как известно, принцип микроскопической обратимости должен выполняться в любых как в гомогенных, так и гетерогенных системах. Нарушение этого принципа в ответе М. М. Павлюченко им не отрицается.

В качестве еще одного аргумента в опровержение каталитического действия твердого продукта выдвигается то, «что большинство реакций протекает необратимо». Это утверждение не подтверждается соответствующим перечнем обратимых и необратимых реакций. Следует напомнить, что для многих реакций необратимость не является свойством веществ, участвующих в этих реакциях, а зависит от условий проведения реакций. Этому утверждению также противоречит существование многочисленных реакций твердых веществ, для которых легко может быть достигнуты равновесные состояние (дегидратация кристаллогидратов, восстановление окислов металлов водородом и окисью углерода, разложение ряда карбонатов и многие другие).

Третий пункт наших возражений разделяется на две части: в первой из них указывается на то, что энергия активации должна исправляться на теплоту адсорбции, а во второй — на то, что нулевое или малое значение энергии активации отнюдь не доказывает отсутствия каталитического действия твердого продукта. М. М. Павлюченко в своем ответе пишет только по поводу первой половины этого пункта. Он считает, что поправка на теплоту адсорбции должна вводиться только при условии осуществления адсорбционного равновесия. На самом деле это не так. Адсорбция (а также десорбция) представляет промежуточную стадию в реакциях твердых веществ с газами, а в таких случаях энергия активации может поставляться за счет теплоты адсорбции, независимо от того, имеет ли, или не имеет места адсорбционное равновесие. Уравнение (1) не является следствием, как это предполагает М. М. Павлюченко (см. [3] стр. 88), существования адсорбционного равновесия, а вытекает из физической сущности процесса, в котором адсорбция предшествует химической реакции. Оно остается справедливым и в том случае, когда энергия активации вычислена из известного соотношения между теплотой реакции и энергиями активации для прямой и обратной реакций.

М. М. Павлюченко ничего не отвечает на вторую половину п. 3 нашей критики.

Отвечая на п. 4 наших возражений, М. М. Павлюченко, сознательно или несознательно, извращает вопрос, не приводя никакой литературной ссылки. Он пишет, что якобы, по моему мнению, «Форма реакционной поверхности должна находиться в полном соответствии с формой ядер или кристаллов твердого продукта реакции». Мы бы

чень просили М. М. Павлюченко указать, где и когда это было написано или высказано ами. Из того, что молекулы твердого продукта в момент своего образования находятся контакте с поверхностью исходного твердого вещества, никоим образом не следует, го форма реакционной поверхности должна совпадать с формой кристаллов твердого родукта. Это одна из ошибок М. М. Павлюченко, которая проявилась в данном лучае.

М. М. Павлюченко пытается обойти указанное нами в п. 4 противоречие между его редставлениями и опытом ссылкой на то, что сферическая форма ядер твердого продукта при восстановлении бромистого серебра не должна приниматься в расчет, так ак это совершенно другой тип реакции (что, однако, далеко не так), а образование ферических ядер при дегидратации хромовых квасцов он считает необходимым подэргнуть особому изучению. Однако число реакций, в которых образуются сферичекие ядра, значительно больше. Сюда относятся разложение азида бария, образоваие нитрида лития из лития и азота, полиморфные превращения серы и др. Существоание сферических ядер в этих и других реакциях твердых веществ понятно с точки эения каталитического действия твердого продукта и необъяснимо с точки зрения редставлений М. М. Павлюченко.

Критикуя наши работы, он пишет, что я «с удивительной простотой» утверждаю, о продукты окисления смоляных кислот дают твердые растворы с исходным веществом. В связи с этим необходимо напомнить, что сам М. М. Павлюченко не с меньшей ростотой писал в свое время, что «не исключена возможность частичного раствореия продукта реакции (окисления смоляных кислот — *Б. В.*) в исходном с образоваием твердого раствора» [9]. По-видимому, в то время он не знал, что этот вопрос играет ожную роль с точки зрения возможности исключения окисления смоляных кислот з числа топохимических реакций. Заметим также, что ссылка на работы Дюпона 0] по окислению смоляных кислот не имеет значения, так как в то время не только юпон, но и большинство других исследователей еще не подозревали о широкой расоостраненности цепных реакций.

Несколько слов следует сказать об опытах, в которых твердый продукт заранее обавляется к исходному твердому веществу. Мы указали в своей критике [1, 2], о вопреки первоначальному утверждению М. М. Павлюченко, Проут и Томпкинс 1] наблюдали ускорение разложения перманганата калия в присутствии продуктов азложения. В своем ответе М. М. Павлюченко вынужден признать это. Такой же эфкт наблюдали С. З. Рогинский и Е. Шульц [12]. М. М. Павлюченко считает возможым отвергать все эти наблюдения, ссылаясь на работу Зимхена [13], в которой автор кобы «подробно изучал» действие продуктов распада на скорость разложения $KMnO_4$. а самом же деле, вся работа Зимхена занимает страницу с четвертью, причем на двух етях ее дано изложение исследования состава продуктов распада. Ни одной цифры, одной кривой по скорости распада $KMnO_4$ Зимхен не приводит. Странно, почему М. М. Павлюченко появилось такое доверие к этой заметке и нет его к двум, действильно подробным исследованиям?

В своем «Ответе» М. М. Павлюченко допускает новые неточности в отношении итературных данных о действии твердого продукта. Так, он ссылается на диссертаю П. И. Белькевича [14], который якобы «вместо ожидаемого увеличения скорости акции при внесении твердого продукта реакции... получил либо значительное задление, как, например, при разложении оксалата серебра, либо никакого эффекта». а самом деле в диссертации Белькевича исследовалось действие твердого продукта лько в реакции разложения красной кровяной соли, причем полученные данные говот о том, что добавка твердого продукта вызывает хотя небольшое, но заметное ускоющее действие.

В работе же Б. В. Ерофеева и К. М. Трусовой [15], на которую также ссылается . М. Павлюченко, изучалась кинетика термического разложения окиси ртути в услоях, когда продукты реакции являются газообразными. Таким образом, ссылка на е является совершенно неправомерной. М. М. Павлюченко ссылается также на три ои работы, в которых якобы приводятся результаты, доказывающие отсутствие талитического действия твердого продукта.

В связи с этим следует указать, что в большинстве случаев в своих работах М. М. авлюченко (см., например, [16, 17]) ограничивается ссылкой на то, что им не наблюлось ускорения реакции в результате добавки твердого продукта, а конкретных данх в виде таблиц или графиков он не приводит.

Так, в статье, написанной совместно с Э. Гуревич [17], по кинетике восстановлея окиси меди водородом М. М. Павлюченко не приводит никаких количественных нных по скорости восстановления окиси меди в отсутствие и в присутствии заранее бавленного твердого продукта — металлической меди. Тем не менее он заявляет, о «Смешение окиси с продуктом ее восстановления — медью также не приводило увеличению скорости разложения». Там же, где такие данные приводятся (например, я окисления смоляных кислот и их солей), они не являются доказательными по угим причинам (вследствие цепного характера этой реакции).

Мы ограничиваемся в настоящей статье только этими замечаниями, так как нарены вопрос об экспериментальном доказательстве ускоряющего действия, вызыемого твердым продуктом, рассмотреть в отдельной работе

Таким образом из ответа М. М. Павлюченко на критику его представлений о механизме реакций твердых веществ, идущих через возникновение и рост ядер твердого продукта, следует, что указанная критика остается в силе и что представления М. М. Павлюченко находятся в противоречии с экспериментальными фактами.

Академия наук БССР
Институт химии
Минск

Поступила
15.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Ерофеев, Уч. зап. БГУ им. В. И. Ленина, вып. 14, 9, 1953.
2. Б. В. Ерофеев, Журнал физ. химии, 29, 1136, 1955.
3. М. М. Павлюченко, Уч. зап. БГУ им. В. И. Ленина, вып. 24, 183, 1955; Журн. физ. химии, 30, 1169, 1956.
4. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 23, 800, 809, 1949.
5. В. Е. Гарнер, Усп. химии, 8, 1173, 1939.
6. A. J. Rabinovich, Trans. Farad. Soc., 8, 1173, 1938.
7. М. М. Павлюченко, Уч. зап. БГУ, вып. 14, 19, 29, 1953.
8. Я. И. Френкель, Статистическая физика, 1948, стр. 252.
9. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 18, 285, 1941.
10. Dupont, C. R., 189, 763; 1929, 190, 1302; 1929.
11. E. G. Prout, F. S. Tompkins, Trans. Farad. Soc., 40, 488, 1944.
12. С. З. Рогинский, Е. Шульц, Zs. phys., Chem., A138, 21, 1928.
13. A. E. Simchen, Bull. Soc. chim. France, No. 5, 639; 1954.
14. П. И. Белькевич, Докторская диссертация, Минск, 1952.
15. Б. В. Ерофеев, К. И. Трусова, Журн. физ. химии, 22, 346, 1948.
16. М. М. Павлюченко, Я. С. Рубинчик, Журн. прикл. химии, 24, 669, 1951.
17. М. М. Павлюченко, и Э. Гуревич, Журн. общ. химии, 21, 467, 1951.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О НЕТОЧНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В ЛИТЕРАТУРЕ ПОНЯТИЯ ЭНЕРГИИ РЕШЕТКИ И ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ВВЕДЕНИЯ ПОНЯТИЯ ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Б. Ф. Ормонт

В теории строения твердого тела нашло широкое распространение понятие энер-ги решетки. Оно было введено электростатической теорией твердого тела и определяет бой энергию удаления в бесконечность ионов, слагающих решетку ионного кристалла ри 0° К или стандартной температуре). Как это следует из кругового процесса Бор- — Габера (рис. 1), заряд ионного газа определяется зарядом ионов в кристалле, соответствии с уравнением:

$$[M^{n+}X^{n-}] = (M^{n+}) + (X^{n-}), \qquad (1)$$

пример,

$$[Mg^{2+}O^{2-}] = (Mg^{2+}) + (O^{2-}):$$

задратные скобки обозначают твердое, круглые — газообразное состояние.

Понятие энергии решетки в литературе применяется в разных смыслах, и в ре-льтате возникает источник недоразумений. Чтобы это подтвердить, приведемксты разных авторов.

В книге М. Борна [2] написано «$U = -\Phi_0$... называют кратко энергией решетки. является работой, которую нужно затратить для того, чтобы расчленить решетку на ны, находящиеся на бесконечном расстоянии друг от друга». Это сказано достаточно чно и не может вызвать недоразумений. Но, к сожалению, в ряде монографий и учеб-ков, например в курсе А. И. Бродского [3], энергией решетки называется работа, торую надо затратить для разрушения решетки и удаления ее составных частей на сконечно большие расстояния.

Подобных определений сколько угодно (см., например, [4]). Спрашивается, о ка-х составных частях идет речь? В зависимости от концепции, одни назовут составные сти окиси алюминия атомами, другие ионами. Энергии удаления в бесконечность этих ставных частей различны.

Термодинамика требует точной характеристики начального и конечного состоя-я системы. Формулировка М. Борна точна, потому что в его понимании речь идет процессе типа:

$$[Na^{+}Cl^{-}] = (Na^{+}) + (Cl^{-}). \qquad (2)$$

 если речь будет идти о процессе

$$[NaCl] = (Na) + (Cl), \qquad (3)$$

в этом случае энергия решетки уже не отвечает энергии удаления в бесконечность ставных частей» [реакции (2)]. Такое определение, в котором энергией решетки ывается то энергия удаления в бесконечность ионов, то атомов, неудовлетвори-ьно, ибо оно допускает произвол.

Современная теория твердого тела учитывает, что при образовании бинар-х соединений из разнородных атомов типа MX чисто ионная решетка обычно не воз-кает, образуется атомная решетка за счет ковалентных или металлических сил мической связи, с разнообразным характером распределения электронной плотно-. На атомах M и X появляются заряды p^{+}, соответственно, p^{-}, причем $p < n$ и $p \ll n$. Таким образом, исходное состояние системы значительно отличается от при-того в электростатической теории и, в частности, в круговом процессе Борна — Га-а.

Даже в случаях, близких к ионным кристаллам, практически при удалении ионов в конечность, возникает не ионный, а атомный пар, вследствие того, что энергия соединения электронов с образованием аниона X^{n-} не может компенсировать ог-

ромный суммарный ионизационный потенциал катиона M^{n+}, т. е. имеет место реакция:

$$(M^{n+}) + (X^{n-}) = (M) + (X). \tag{4}$$

В результате начальное и конечное состояния процесса определяются уравнением:

$$[M^{p+}X^{p-}] = (M) + (X). \tag{5}$$

Если уравнению (1) отвечает затрата энергии решетки, то (5) отвечает затрата энергии, которая никак не может быть названа энергией решетки. По аналогии с принятым в молекулярной спектроскопии термином «энергия атомизации» молекулы, целесообразно называть энергию удаления в бесконечность атомов, слагающих решетку твердого тела (и несущих некоторый фактический заряд p^+, соответственно p^-), согласно уравнению (5), т. е образования атомного пара, энергией атомизации твердого тела.

Связь между энергией решетки U и энергией атомизации Ω вытекает из приведенного на рис. 2 кругового процесса, вносящего некоторые поправки в круговой процесс Борна — Габера:

Рис. 1

Рис. 2

$$\Omega = U + \alpha - \Sigma_n I - \Sigma_n E = \beta + \rho. \tag{6}$$

Из того же кругового процесса вытекает и связь между теплотой образования Q и энергией атомизации Ω:

$$\text{А)}\quad \Omega = Q + S_M + S_X; \qquad \text{Б)}\quad \Omega = Q + S_M + \frac{D_x}{2}. \tag{7}$$

О роли функции Ω в теории решетки (см. [1]). Здесь же необходимо отметить, что в современной литературе термин «энергия решетки» неправильно прилагается во множестве работ к случаям, когда речь идет, безусловно, об энергии атомизации. Такая путаница в современной научной литературе недопустима. В качестве одного из многочисленных примеров приведем интересную публикацию [5], в которой определены значения энтальпии и свободной энергии образования карбида бора, а также рассчитана его энергия решетки: 149,7 *ккал/г-атом*. Но как видно из текста [5], эта величина относится к реакции $[B_4C] = 4(B) + (C)$ и, следовательно, представляет собой энергию атомизации Ω, а не энергию решетки карбида бора.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
1.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Ормонт, ДАН, **104**, 687, 1956.
2. М. Борн, М. Гепперт-Мейер, Теория твердого тела. ОНТИ, М., 1938, стр. 276.
3. А. И. Бродский, Физическая химия, Госхимиздат, М., 1944, т. 1, стр. 173.
4. А. Эйкен, Курс химической физики, Химтехизд, М., 1933 т. 3, стр. 360.
5. D. Smith, A. S. Dworkin, E. R. van Artsdahlen, Journ. Amer. Chem. Soc., **77**, 2654, 1955.

О ПРИРОДЕ ОСТАТОЧНОЙ СКОРОСТИ ПОЛНОСТЬЮ ЗАТОРМОЖЕННОГО КРЕКИНГА ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. Д. Степухович

В настоящей статье изложены некоторые соображения о природе остаточной скорости в открытом нами явлении предела торможения в опытах заторможенного добавками крекинга парафиновых углеводородов [1, 2]. Доказательство того, что полностью заторможенный распад происходит с участием радикалов, было дано В. В. Воеводским и В. А. Полторак [3], которые для идентификации свободных радикалов применили метод, основанный на свойстве алкильных радикалов, в присутствии молекулярного дейтерия обменивать часть своих водородных атомов на атомы дейтерия [4]. Тем самым было опровергнуто представление Хиншелвуда и сотрудников [5] о том, что скорость полностью заторможенного распада является скоростью процесса молекулярной перегруппировки.

Наиболее простым толкованием величины остаточной скорости является рассмотрение w_0 как скорости первичной диссоциации молекулы углеводорода на радикалы. Однако мы давно обратили внимание на возможность толкования w_0 как скорости некоторой остаточной цепной реакции [2], соответствующей некоторому стационарному состоянию в заторможенном крекинге.

Дело в том, что неактивные радикалы, образующиеся в результате связывания активных радикалов тормозящими добавками, не являются абсолютно неактивными. Во-первых, у них имеется некоторая, пусть незначительная, реакционная способность в отношении развития цепей. Но наиболее важно то, что кроме возможности погибнуть на стенках, а также путем рекомбинации, неактивные радикалы могут вступать в другие реакции с продуктами распада, в результате которых развитие цепей снова может облегчаться. Если механизм торможения состоит в реакции присоединения атомов H или $\dot{C}H_3$ к пропилену с образованием изопропил- или третичного изобутил-радикалов, то в силу заметной обратимости реакций или реакций изомеризации их

$$H + C_3H_6 \rightleftarrows \text{изо-}\dot{C}_3H_7,$$

$$H + \text{изо } C_4H_8 \rightleftarrows \textit{трет-}C_4H_9, \qquad (1)$$

нельзя указанные радикалы считать полностью неактивными. В этом случае остаточная скорость будет скоростью цепной реакции, определяемой положением равновесия в реакциях (1) или реакциях изомеризации. Если же механизм торможения состоит в реакции замещения атомов H или $\dot{C}H_3$ с молекулами тормозящей добавки, то образующиеся аллильные радикалы также не являются абсолютно неактивными.

Конечно, диссоциация аллильных радикалов с отрывом атомов гораздо более затруднена, так как требует большой энергии (50—60 *ккал/моль*). Но реакция диспропорционирования между аллильными радикалами и молекулами олефинов, предложенная В. В. Воеводским [6], для объяснения крекинга олефинов, может иметь значение и в случае крекинга парафинов. В результате реакции диспропорционирования, например,

$$H_2\dot{C} - CH = CH_2 + CH_2 = CHCH_2CH_3 \rightleftarrows C_3H_4 + CH_3\dot{C}HCH_2CH_3 \qquad (2)$$

образуются алкильные радикалы, способные снова развивать цепи. Поэтому действие тормозящей добавки, приводящей к образованию аллильных радикалов, должно иметь предел, определяемый реакцией (2). Пока концентрация олефина мала, добавка действует на крекинг парафинов как ингибитор. Но в некоторой области концентраций с реакцией торможения начинает конкурировать реакция диспропорционирования между неактивными аллильными радикалами и продуктами распада или самой добавкой. В результате устанавливается некоторое стационарное состояние, соответствующее равенству скоростей появления и исчезновения аллильных радикалов по указанным реакциям.

Следовательно, остаточная скорость и в этом случае является скоростью стационарной цепной реакции, отличной от скорости диссоциации углеводорода на радикалы.

Отсюда следует, что определяемая на основании опытов по торможению длина цепи должна быть меньше действительной ее длины.

Независимость скорости полностью заторможенного крекинга от природы тормозящей добавки, по-видимому, не имеет абсолютного характера. Остаточная скорость w_0 имеет не одно и тоже, но практически одинаковое значение для различных добавок. Одинаковое значение w_0, получающееся в наших опытах [7], можно обяснить тем, что в модельной реакции торможения цепей (1) или (2) участвует одна и та же группировка атомов в молекулах олефинов. Прочие различия в молекулах олефинов (C_3H_6, i-C_4H_8) могут иметь второстепенное значение для скорости. Совпадение остаточной скорости в случае торможения NO и олефинами может быть случайным [5].

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
6.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Динцес, Д. И. Квятковский, А. Д. Степухович, А. В. Фрост, Журн. общей химии, 7, 1754, 1937.
2. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 24, 513, 1950.
3. В. В. Воеводский, В. А. Полторак, ДАН 91, 589, 1953.
4. В. В. Воеводский, Г. К. Лавровская, Р. Е. Мардалейшвили, ДАН, 81, 215, 1951.
5. J. Jach, J. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A229, 143, 1955.
6. В. В. Воеводский, ДАН, 90, 5, 1953.
7. А. Д. Степухович, Вопросы химической кинетики катализа и реакционной способности, 165, 1955 Изд. АН СССР.

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ

И. А. Селицкий

Для практического расчета теплоты парообразования предложен ряд эмпиричеких уравнений.

Широко известно правило Трутона

$$\frac{\lambda_{\text{н. т. кип.}}}{T_{\text{н. т. кип.}}} = 21^{*}, \tag{1}$$

ющее возможность приближенно рассчитать теплоту парообразования при нормальй температуре кипения.

Было предложено много формул для уточнения уравнения (1). Как показал . Х. Карапетьянц [1], эффективность большинства из них невелика.

Точное термодинамическое уравнение Клаузиуса — Клапейрона

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}) \tag{2}$$

жет быть практически использовано, если известно dp/dT и удельные объемы жидкои и пара. Уравнение (2) часто применяется в упрощенном виде:

$$\lambda = RT^2\frac{d\ln p}{dT}. \tag{3}$$

Более точным, чем уравнение (3), но тоже приближенным, будет уравнение:

$$\lambda = RT^2\frac{d\ln p}{dT}\left(1 - \frac{d_{\text{п}}}{d_{\text{ж}}}\right), \tag{4}$$

торое получается из (2), если принять, что

$$V_{\text{п}} = \frac{RT}{p}.$$

нее [2] было показано, что если в уравнении ван-дер-Ваальса принять определенную висимость констант a и b от температуры, то объем жидкости и упругость пара ражаются следующими уравнениями:

$$V_{\text{ж}} = \frac{2b_0(1+\tau)^{0,5}}{1 + (1 - \tau^{1,5})^{0,5}}, \tag{5}$$

τ — приведенная температура,

$$\ln p = \ln\frac{RT}{V_{\text{ж}} - b_0(1+\tau)^{0,5}} - \frac{2}{1 - (1 - \tau^{1,5})^{0,5}} - 1. \tag{6}$$

После подстановки в (6) значения $V_{\text{ж}}$ из (5) и дифференцирования получим

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{1}{T}\left(1 + \frac{3}{1 - (1 - \tau^{1,5})^{0,5}} - \frac{0,5\tau}{1+\tau}\right). \tag{7}$$

дставив найденное значение $d\ln p/dT$ в упрощенное уравнение Клаузиуса — Клаирона (4), получаем уравнение для расчета теплоты парообразования

$$\lambda = RT\left(1 + \frac{3}{1 - (1 - \tau^{1,5})^{0,5}} - \frac{0,5\,\tau}{1+\tau}\right)\cdot\left(1 - \frac{d_{\text{п}}}{d_{\text{ж}}}\right). \tag{8}$$

Для температуры, далекой от критической, можно записать

$$\lambda = RT\left(1 + \frac{3}{1-(1-\tau^{1,5})^{0,5}} - \frac{0,5\,\tau}{1+\tau}\right). \qquad (9)$$

Если принять нормальную приведенную температуру кипения равной 0,64, что близко к $^2/_3$ по правилу Гульдберга, то уравнение (9) приводит к правилу Трутона:

$$\frac{\lambda}{T_{\text{н. т. кип}}} = R\left(1 + \frac{3}{1-(1-0,64^{1,5})^{0,5}} - \frac{0,5\cdot 0,64}{1+0,64}\right) = 21,4.$$

Уравнение (9) является, таким образом, более общим уравнением по сравнению с правилом Трутона.

В таблице приведены рассчитанные величины λ для воды, этилового эфира и углекислоты, наряду с опытными значениями, взятыми из [3]. Значения λ для этилового эфира при 100° (τ = 0,799) и углекислоты при 0° (τ = 0,898) рассчитаны по уравнению (8). Все остальные значения рассчитаны по уравнению (9). Подобные результаты получаются и для многих других жидкостей.

t, °C	λ, *ккал/моль* расч.	λ, *ккал/моль* опытн.	$\Delta\lambda$, *ккал/моль*	$\Delta\lambda$, %
Вода				
0	11,4	10,76	+0,64	+6,0
50	10,30	10,24	+0,06	+0,6
100	9,49	9,70	—0,21	—2,2
160	8,58	8,95	—0,37	—4,1
Этиловый эфир				
0	6,78	6,84	—0,06	—0,9
34,6	6,26	6,21	—0,05	+0,9
100	5,20	4,98	+0,22	+4,4
Углекислота				
—50	3,76	3,60	+0,16	+4,4
0	2,56	2,42	+0,14	+5,8

Таким образом видно, что полученное уравнение, связанное с уравнениями Клапейрона — Клаузиуса и ван-дер-Ваальса, позволяет рассчитывать теплоты парообразования, а правило Трутона может рассматриваться как частный случай выведенного уравнения.

Поступила
18.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1949, стр. 194—196.
2. И. А. Селицкий, Журн. физ. химии, 29, 1221, 1955.
3. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. VII, 1931, стр. 330—331.

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПРОДУКТОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ИЗ ДИССОЦИИРОВАННЫХ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПАРОВ H_2O, H_2O_2, D_2O

А. И. Горбанев, С. Д. Кайтмазов, А. М. Прохоров и А. Б. Ценципер

Несколько лет назад Охара [1] предположил, что стекловидное вещество, образующееся при низкотемпературном взаимодействии (—183° С) диссоциированных в тлеющем разряде паров воды, содержит значительные количества либо H_2O_4, либо HO_2, которые начинают разлагаться при —115° с выделением кислорода. Однако только в 1954 г. [2] было дано некоторое подтверждение наличия радикала HO_2 в стекловидном осадке.

Позже в Институте общей и неорганической химии АН СССР были поставлены исследования, направленные на определение фазового состава стекловидного вещества. Совместно с Физическим институтом АН СССР был изучен спектр парамагнитного резонанса стекловидного вещества, которое получалось при разных условиях эксперимента при низкотемпературном гетерогенном взаимодействии, диссоциированных в тлеющем разряде паров H_2O, D_2O, H_2O_2, а также при взаимодействии водорода с жидким озоном [3] и атомарного водорода с кислородом.



Исследование линии поглощения было проведено на частотах: 62, 9000 (рисунок) и 15 000 *мггц*. Оказалось, что при переходе от 9000 до 15 000 *мггц* наблюдается более резкое выделение второго максимума, наличие которого нельзя объяснить присутствием второго радикала, так как вид линии поглощения не зависит от способа приготовления вещества. Указанный вид кривой можно объяснить тем, что фактор спектроскопического расщепления анизотропен, а именно $q_{\parallel} \neq q_{\perp}$ [4]. Отношение числа неспаренных электронов к количеству выделяющегося при нагревании кислорода несколько изменялось в зависимости от метода приготовления вещества и в среднем оказалось равным ~0,03. Такой результат указывает, что выделение кислорода не может быть связано единственно с разложением радикалов. По-видимому, оно определяется присутствием в стекловидном веществе надперекиси водорода, которая разлагается при нагревании по уравнению: $H_2O_4 \rightarrow H_2O_2 + O_2$. Наблюдаемая же линия поглощения, вероятно, обусловлена радикалом HO_2, а не OH, так как последний, отличаясь высокой реакционной способностью, по-видимому, не сохраняется на стенке ловушки даже при —196° С.

В заключение обращаем внимание на то, что стекловидное вещество в большинстве случаев было бесцветным и лишь несколько раз имело светло-желтую окраску. Окраска не влияла на наблюдаемый спектр, что противоречит утверждению Жигера [2] о том, что наиболее убедительным доказательством наличия свободного радикала в стекловидном веществе является его коричневая окраска.

Недавно были опубликованы результаты [5], которые в значительной степени совпадают с нашими. Более подробные сообщения будут даны в ближайшее время.

Авторы выражают благодарность Л. Э. Бородовской и Г. М. Житеневой за участие в работе.

Академия наук СССР
Институт общей неорганической химии им. Н. С. Курнакова,
Физический институт им. П. Н. Лебедева

Поступила
28.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

Е. Ohara, Journ. Chem. Soc., Japan, 61, 569, 1940.
A. Giguere, Journ. Chem. Phys., 22, 2085, 1954.
Т. И. Некрасов, Диссертация, МГУ, 1951.
R. H. Sands, Phys. Rev., 99, 1222, 1955.
R. Livingston, J. Ghormlej, H., Leldes, Journ. Chem. Phys., 24, 483, 1956.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО ТЕЛА ПО ИЗОТЕРМЕ ДЕСОРБЦИИ

Б. В. Дерягин

Обычные методы расчета структурной характеристики пористого тела из сорбционных измерений связаны со следующими ограничениями: 1) исходят из частной модели пористой структуры; 2) базируются на определении радиуса капилляров, заполняющихся при данной относительной упругости пара, по формуле Кельвина либо без учета влияния одновременно присутствующих адсорбционных слоев, либо с его неточным учетом; 3) не учитывают влияния кривизны стенок пор на адсорбционное равновесие; 4) могут приводить к громоздким и трудоемким расчетам.

Способ устранения недостатков 2) и 3) был указан нами ранее [1].

В настоящей статье приводим, в развитие подхода и идей этой работы, полное решение задачи, которое одновременно со строгостью приводит к простым расчетным формулам, использование которых не требует больших затрат времени.

Рассмотрим равновесие сорбента в присутствии паров давления p и обозначим через S — суммарную площадь адсорбционного слоя, через V — объем, заполненный капиллярно-конденсированной фазой. Основываясь на определении химического потенциала, имеем

$$dU = -(\mu_s - \mu)\,dW, \tag{1}$$

где μ — химический потенциал пара при давлении p, μ_s — при давлении насыщения p_s, W — сорбция в молях, dU — прирост свободной энергии системы, отвечающий десорбции — dW.

Интегрируя, получим

$$U - U_s = \int\limits_W^{W_s} (\mu_s - \mu)\,dW. \tag{2}$$

Но, если пренебречь изменением плотности капиллярно-конденсированной фазы по сравнению с объемной жидкостью и свободной энергией капиллярных менисков, то

$$U - U_s = S\,(\omega - \omega_{1,2}), \tag{3}$$

где $\omega_{1,2}$ — свободная энергия единицы поверхности раздела сорбента и жидкой фазы, ω — свободная энергия сорбента единицы поверхности раздела вместе с адсорбированной пленкой толщины h и пара давления p.

Для пленки достаточно большой толщины h (при которой ее расклинивающее давление $P(h)$ равно нулю):

$$\omega = \omega_{1,2} + \sigma, \tag{4}$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости на границе с паром. Для меньших толщин [1] h:

$$\omega = \omega_{1,2} + \sigma\cos\theta + f(h), \tag{5}$$

где

$$f(h) = \int\limits_h^{h_s} P(h)\,dh,$$

где h_s — толщина пленки, находящейся в равновесии с насыщенным паром [2] (при $\theta > 0$).

Из (2), (3), (5) получим

$$S = \frac{\int\limits_W^{W_s} (\mu_s - \mu)\,dW}{\sigma\cos\theta + f(h)} \approx \frac{RT}{\sigma\cos\theta + f(h)} \int\limits_W^{W_s} \left[\ln\frac{p_s}{p}\right] dW.$$

Отсюда для полной поверхности сорбента S_0 получим

$$S_0 = \frac{RT}{\sigma \cos \theta + f(h_c)} \int_{W_c}^{W_s} \left[\ln \frac{p_s}{p}\right] dW, \tag{8}$$

где W_c и h_c соответствуют любой упругости пара, при которой уже отсутствует капиллярная конденсация. Конечно, если десорбция протекает не вполне равновесно (что, например, имеет место при наличии бутылочных пор), то из второго принципа термодинамики следует, что истинная полная поверхность меньше вычисленной по уравнению (8).

Для использования уравнения (7) необходимо еще, даже если вид функции $f(h)$ известен, выразить ее в зависимости от p. В простейшем случае, когда можно пренебречь влиянием на адсорбционное равновесие кривизны поверхности стенок пор, как легко видеть,

$$f(h) = \int_{\Gamma}^{\Gamma_s} (\mu_s - \mu)\, d\Gamma. \tag{9}$$

При этом окончательно получим

$$S = \frac{\int_{W}^{W_s} (\mu_s - \mu)\, dW}{\sigma \cos \theta + \int_{\Gamma}^{\Gamma_s} (\mu_s - \mu)\, d\Gamma} \approx \frac{RT \int_{W}^{W_s} \left[\ln \frac{p_s}{p}\right] dW}{\sigma \cos \theta + RT \int_{\Gamma}^{\Gamma_s} \left[\ln \frac{p_s}{p}\right] d\Gamma} \tag{10}$$

и

$$S_0 \approx \frac{RT \int_{W_c}^{W_s} \left[\ln \frac{p_s}{p}\right] dW}{\sigma \cos \theta + RT \int_{\Gamma}^{\Gamma_s} \left[\ln \frac{p_s}{p}\right] d\Gamma}. \tag{11}$$

Таким образом, S и S_0 находятся графическим интегрированием, если кроме изотермы сорбции известна изотерма адсорбции тех же паров на плоской поверхности той же природы.

Легко также путем термодинамического рассмотрения с использованием функции $f(h)$ или расклинивающего давления $P(h)$ определять S и S_0 и с учетом кривизны стенок пор.

Изложим теперь способ определения для произвольного давления пара p величины $-\partial V/\partial S$, характеризующей ширину пор с суммарным объемом V, заполняющихся при этом давлении. Для этого рассмотрим виртуальный процесс десорбции dW молей за счет их изотермической обратимой перегонки в жидкую фазу с давлением пара p_s.

При этом, очевидно, S возрастет на dS, а V уменьшится на

$$-dV = v(-dW + \Gamma\, dS), \tag{12}$$

где v — молярный объем в капиллярно-конденсированной фазе. Аналогично предыдущему, из определения химического потенциала, пренебрегая кривизной поверхности пор, следует

$$(\mu_s - \mu)\, dW = \left[\sigma \cos \theta + \int_{\Gamma}^{\Gamma_s} (\mu_s - \mu)\, d\Gamma\right] dS. \tag{13}$$

Интегрируя здесь по частям и пользуясь (12), мы получим

$$-\frac{\partial V}{\partial S} = \frac{v\left[\sigma \cos \theta + \int_{\mu}^{\mu_s} \Gamma d\mu\right]}{\mu_s - \mu} \approx$$

$$\approx \frac{v\left[\sigma \cos \theta + RT \int_{p}^{p_s} \frac{\Gamma}{p}\, dp\right]}{RT \ln \frac{p_s}{p}}. \tag{14}$$

Если изотерма адсорбции на плоской поверхности и изотерма сорбции на данном сорбенте известны из опытных данных, то по формулам (10) и (14) можно, задавая различные значения p, получить ряд пар соответственных значений

$$S \text{ и } -\frac{\partial V}{\partial S},$$

что позволит построить график зависимости $-\partial V/\partial S$ от S.

Этот график при помощи планиметра позволит найти V в функции $-\partial V/\partial S$.

Таким образом будет определена полная структурная характеристика сорбента без ограничений 1), 2) и 4). Более подробно способ учета кривизны стенок пор будет обсужден в другой статье.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
10.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Дерягин, Журн. физ. химии, 14, 137, 1940; Acta Physicochim. URSS, 12, 181, 1940.
2. Б. В. Дерягин и З. М. Зорин, ДАН, 99, 1029, 1954; Журн. физ. химии, 29, 1010, 1755, 1955.

ГИДРИРОВАНИЕ С ИОНАМИ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

В. А. Тулупов

Каталитическое гидрирование непредельных соединений, в том числе содержащих C = X связь (где X — гетероатом), как правило, осуществляется металлами восьмой группы периодической системы. Вместе с тем, например, известно [1], что уксуснокислая закисная медь активирует водород и при 100° С осуществляет превращение хинона в гидрохинон. Поэтому представлялось интересным испытать в реакции гидрирования каталитическую активность ионов ряда металлов.

В этой статье, носящей характер предварительного сообщения, описываются некоторые качественные наблюдения, сделанные над солями никеля, железа, кобальта и свинца при взаимодействии в их присутствии водорода с пентеном-2, олеиновой кислотой, циклогексаноном и бензолом.

Исследование проводилось при температуре 16—18° С по схеме, изображенной на рисунке. Гидрируемое вещество вместе с солью в среде инертного растворителя или без него помещалось в уточку *1* и через контрольную склянку *2*, которая служила и осушителем, соединялась каучуковыми трубками с эвдиометром *3* емкостью на 100 *мл*, который по мере надобности наполнялся водородом из газометра *4*. Уточка помещалась в движущуюся каретку и во избежание резких колебаний температуры теплоизолировалась асбестом и ватой. Каждый раз перед началом опыта уточка продувалась электролитическим водородом.

Опыты проводились в следующей последовательности. Равные объемы (по 10 *мл*) насыщенного раствора сульфата никеля и пентена-2 с n_D^{20} 1,3820 встряхивались в атмосфере водорода в течение нескольких часов. При этом наблюдалось постепенное уменьшение объема водорода в эвдиометре. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Превращение пентена-2 и бензола с водным раствором $NiSO_4$

Вещество	Пентен-2					Бензол					
Время от начала опыта, часы	1	2	3	4	6	1	2	3	4	6	8
Объем поглотившегося водорода, *мл*	1,2	2,5	3,6	4,8	6,9	0,7	1,6	2,4	3,0	4,8	6,1
ΔV_{H_2}/час	1,2	1,3	1,1	1,2	1,0	0,7	0,9	0,8	0,6	0,9	0,65

В аналогичных условиях встряхивались 10 *мл* бензола с 10 *мл* насыщенного водного раствора $NiSO_4$. Полученные при этом результаты также приведены в табл. 1.

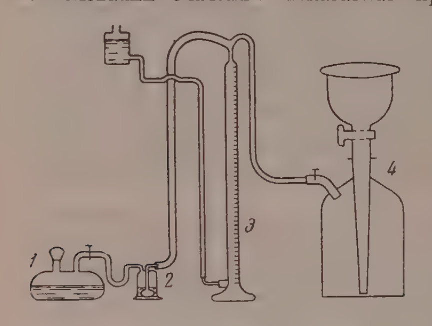
Как видно из табл. 1, в обоих случаях наблюдается медленное поглощение водорода, причем реакция гидрирования, если она идет, имеет нулевой порядок по водороду. Однако малое изменение объема водорода могло навести на мысль о возможности его утечки за счет диффузии водорода через стенки каучуковых трубок и в местах соединений со стеклом. Хотя герметичность прибора проверялась перед опытом, для большей уверенности был поставлен следующий хорошо известный опыт. В две ампулы из толстостенного стекла объемом в 650 *мл* было помещено: в первую 10 *мл* чистого бензола, во вторую 5 *мл* бензола и такой же объем насыщенного водного раствора $NiSO_4$. Обе ампулы после вытеснения из них воздуха двухчасовым пропусканием водорода были заполнены водородом и запаяны. Места спаев находились все время под гидравлическим запором. Через пять суток ампулы были вскрыты и определено изменение объема водорода. При этом было установлено, что в ампуле с чистым бензолом объем водорода не изменился, а в ампуле, содержащей смесь бензола и водного раствора $NiSO_4$, изменение объема, после приведения к нормальным условиям, составило 12,4 *мл*.

Таким образом было установлено, что ион никеля осуществляет гидрирование бензола и пентена-2, т. е. может служить катализатором в реакции гидрирования. Вместе с тем можно было полагать, что причиной, замедляющей скорость реакции, является гидратация иона молекулами воды и что вода вообще в этой реакции является катали-

тическим ядом. Поэтому дальнейшие исследования проводились с солями органических кислот.

Были исследованы стеараты никеля, железа (III) и кобальта (II), бензоат никеля, адипат никеля и ацетат свинца. Превращения пентена-2 проводились в н-гептане со стеаратом никеля, превращение бензола — с бензоатом никеля, растворенным в бензоле. Соли, как правило, очень трудно растворимы, поэтому мы пользовались незначительными концентрациями. Результаты приведены в табл. 2.

Таким образом за девять с лишком суток 7,8 *г* бензола (0,1 моля) поглотили 400 *мл* водорода, глубина гидрирования при этом равнялась 5,9%. Продукт гидрирования был разогнан из колбочки Фаворского. Он перешел при 78—79,5° (745 *мм*) и имел n_D^{20} 1,50117. Показатель преломления исходного бензола был равен n_D^{20} 1,50406. Расчет на основании значений показателя преломления дает глубину гидрирования в 3,7%. Расхождение в 2,2%, по-видимому, объясняется частичным связыванием водорода катализатором и гидрированием самой соли.



Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что удаление из сферы реакции воды значительно увеличивает скорость гидрирования. Однако вследствие трудности получения абсолютно обезвоженных веществ, по-видимому, не удалось полностью исключить эффект гидратации.

Превращения олеиновой кислоты проводились в присутствии стеаратов никеля, железа (III) и кобальта в условиях, описанных выше (рисунок). Для этой цели к 10 *мл* насыщенного раствора соответствующей соли в н-гептане прибавлялось 5 *г* олеиновой кислоты, и смесь встряхивалась в уточке. Одновременно проводился замер объема поглощающегося водорода.

Результаты, полученные при этом, представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, каталитическая активность ионов падает в ряду Fe > Ni > Co и убывает с течением времени, что, по-видимому, объясняется накоплением в зоне реакции воды, которая гидратирует соответствующий ион.

При встряхивании в течение часа олеиновой кислоты с ацетатом свинца поглощения водорода не наблюдается. По-видимому, этот ион является неактивным.

Воздействие водорода на циклогексанон исследовалось в присутствии адипата и бензоата никеля. При этом с адипатом никеля в течение первой четверти часа поглощается около 5 *мл* водорода. В дальнейшем, однако, скорость поглощения водорода

Таблица 2

Превращение пентена-2 и бензола в присутствии стеарата никеля и бензоата никеля

Вещество	Пентен-2						Бензол					
Время от начала опыта, часы	1	2	3	4	5	20,5	1	2	3	10	46	222
Объем поглотившегося водорода, *мл*	4,3	8,5	13	17,1	21	54	4,2	8	11,5	42,6	122,8	400,5
$\Delta V_{H_2} \Delta V_{H_2}$/час	4,3	4,2	4,5	4,1	3,9	2,1	4,2	3,8	3,5	4,4	2,7	1,8

Таблица 3

Превращения олеиновой кислоты

Соль	Стеарат Ni^{2+}			Стеарат Fe^{3+}			Стеарат Co^{2+}		
Время от начала опыта, часы	1	2	2,75	1	2	3	1	2	3
Объем поглотившегося водорода, *мл*	12,4	17,2	19,2	15,9	23,7	26,8	9,1	12,4	15,1
ΔV_{H_2}/час	12,4	4,8	2,6	15,9	7,8	3,1	9,1	3,3	2,7

резко уменьшается таким образом, что за час поглощается 7,8 *мл* водорода. По-видимому, циклогесанон гидрируется непосредственно в циклогексан с выделением воды, которая и останавливает процесс.

Частичным подтверждением этого вывода является следующий опыт. 10 *г* циклогексанона с n_D^{17} 1,43917 насыщались бензоатом никеля и помещались в небольшую колбу Кляйзена, в горло которой вставлялась доходящая до дна трубка, подводившая водород. Колба соединялась с прямым холодильником и осуществлялась медленная пятичасовая перегонка циклогексанона в атмосфере водорода.

Температура отходящих паров при этом колебалась в пределах 80—85° С (т. кип. циклогексанона 130°). Собранный дестиллат имел n_D^{17} 1,43712. При встряхивании его с прокаленным поташом отделялся водный слой объемом ~0,3 *мл*.

Проведенные таким образом предварительные опыты позволяют сделать следующие ориентировочные выводы: 1) при взаимодействии некоторых ненасыщенных органических соединений с водородом в присутствии солей металлов восьмой группы происходит процесс гидрирования этих соединений; 2) носителем каталитической активности является связанный ион металла; 3) вода в реакции гидрирования ионами является каталитическим ядром; 4) принципиально возможно гидрирование различных ненасыщенных соединений в присутствии связанных ионов. Детальное исследование отмеченных фактов продолжается.

Выражаю благодарность проф. Л. А. Николаеву за любезно предоставленную возможность выполнения экспериментальной части.

Поступила
15. X.1956

ХРОНИКА

ВТОРАЯ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ИНГИБИТОРАМ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

С 30 января по 2 февраля 1956 г. в Москве происходила Вторая теоретическая конференция, посвященная вопросам применения и исследования ингибиторов коррозии металлов. На Конференции основное внимание привлекли доклады по вопросам применения ингибиторов коррозии и в первую очередь ингибиторов атмосферной коррозии. Так, например, в дискуссиях наибольшее число выступавших останавливались главным образом на органических ингибиторах, применяющихся в нейтральных средах и атмосфере в условиях хранения разнообразных металлических изделий.

С. А. Балезин (Москва, МГПИ им. В. И. Ленина) сделал обзор важнейших теоретических проблем и практических задач в области ингибиторов коррозии.

В. П. Баранник (Орехово-Зуевский пед. ин-т) доложил о промышленном применении ингибиторов коррозии в Советском Союзе и за рубежом.

И. Н. Путилова (Москва, МЭИС) сделала доклад об ингибиторах коррозии в системах, не содержащих воды или содержащих ее в небольших концентрациях. В форме различных присадок к топливу, маслам, антифризам и другим жидкостям замедлители коррозии уже сравнительно широко используются на практике. Несомненно, что в ближайшие годы применение замедлителей в таких средах будет все более и более расширяться. И. Н. Путилова отметила, что дальнейшая систематизация ингибиторов для неводных растворов потребует детального изучения механизма многих реакций, этапов их протекания, а также и продуктов коррозии, так как от характера и структуры этих последних иногда зависит и успешное применение ингибиторов.

Л. В. Бабич (Москва, МГПИ им. В. И. Ленина) рассмотрела найденные ею ингибиторы, тормозящие коррозию стали в четыреххлористом углероде. Коррозия в этой среде обусловлена образованием в ней хлористого водорода, разрушительно действующего на сталь.

Одним из сложных нерешенных вопросов в области теории ингибиторов коррозии остается вопрос о механизме их действия. Трудность его решения связана с тем, что обычно пытаются создать единую теорию действия таких ингибиторов.

С. Д. Бесков, С. А. Балезин и В. П. Баранник в докладе о механизме действия ингибиторов атмосферной коррозии сделали попытку объяснить процессы, происходящие на поверхности черных металлов в условиях защиты этой поверхности летучими ингибиторами.

З. А. Иофа (Москва, МГУ) рассмотрел вопрос о механизме действия поверхностно активных веществ на электрохимические реакции, происходящие на границе металл/раствор электролита. Так как многие ингибиторы кислотной коррозии являются поверхностно-активными, то совершенно естественно, что их влияние на коррозию может быть в известной мере связано и с их способностью понижать поверхностное натяжение и адсорбироваться на указанной границе раздела фаз.

Результаты исследований, проведенных З. А. Иофа, показали тесную связь между адсорбционными явлениями и электрохимическими реакциями. Очень важную роль при этом играет электрическое поле, возникающее между металлом и прилегающим к нему раствором. От того как заряжена поверхность металла — положительно или отрицательно, или незаряжена, сильно изменяются условия для адсорбции на ней ионов или молекул ингибитора. Во всех случаях адсорбция возможна лишь в определенной и притом довольно узкой области потенциалов.

Л. И. Антропов (Новочеркасск, Политехнич. ин-т) посвятил свой доклад вопросу о связи между поверхностной активностью и эффективностью ингибиторов; он указал на возможность косвенной оценки поверхностной активности ингибиторов кислотной коррозии по их влиянию на форму электрокапиллярных кривых, получаемых на ртути.

И. П. Анощенко (Новочеркасск, Политехнич. ин-т) рассмотрел механизм действия ингибиторов в окислительных средах.

Ингибиторы могут применяться для защиты металлов и в комбинации с другими методами защиты. А. Т. Петренко и Л. И. Антропов указали в своем докладе на одну из таких возможностей комбинированной защиты, а именно: одновременную защиту ингибиторами и наложением катодной поляризации. Как показали их исследования, сила защитного тока, при условии одновременного применения правильно выбранных ингибиторов, может быть снижена в 5—15 раз. Наиболее эффек

тивными для такой комбинированной защиты оказались ингибиторы, создающие в растворах поверхностно-активные катионы.

И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков (ИФХ АН СССР, Москва) выступили с докладом о коррозии металлов в узких зазорах и щелях в присутствии ингибиторов коррозии. Докладчики изучили коррозионное и электрохимическое поведение железа и чугуна в водных растворах. В качестве замедлителей ими были применены $NaNO_2$, $K_2Cr_2O_7$, $ZnSO_4$ и Na_2HPO_4. Опыты показали, что для предотвращения коррозии указанных металлов в узких зазорах необходимы более высокие концентрации замедлителей.

Г. И. Волков (Москва) посвятил свой доклад ингибиторам разложения амальгам. В щелочных растворах, находящихся в контакте с амальгамами натрия и некоторых других металлов, в роли ингибиторов был испытан целый ряд материалов.

С. Д. Дионисиев и Н. И. Климов сделали два доклада о коррозии алюминия в щелочных средах и возможности торможения такой коррозии ингибиторами. Докладчики подробно остановились также и на рассмотрении особенностей происходящих при таком растворении процессов.

Л. М. Романцева (Москва, Академия им. И. В. Сталина) выступила с докладом о защите двигателей внутреннего сгорания от коррозии при работе их на сернистом топливе. В данном случае особенно эффективными явились вещества, тормозящие окисление сернистой кислоты в серную.

Как мы уже отмечали, на Конференции были представлены также и доклады прикладного направления.

И. Н. Рутберг и Н. А. Рашкович (Москва) выступили с совместным докладом на тему «Практическое применение ингибированной бумаги».

Производство такой бумаги уже налажено в заводском масштабе, и она применяется для защиты стальных изделий от атмосферной коррозии в условиях их хранения на складах. Для аналогичных же целей могут применяться и смазки, содержащие ингибиторы коррозии.

В прениях по докладам выступили с сообщениями о своих работах по изучению коррозии и применению ингибиторов С. Г. Введенкин (Москва), В. С. Кемададзе (Батуми), И. С. Ярошинский (Москва) и другие. Большой практический интерес представляли выступления Гордеевой (Ленинград), К. А. Неменяновой, В. Б. Ратинова (Москва) и других об их работах по ингибиторам атмосферной коррозии.

Конференция показала, что широкое применение ингибиторов коррозии позволит значительно сократить непроизводительные потери как черных, так и цветных металлов. За последние годы установлено, что ингибиторы атмосферной коррозии в некоторых случаях могут применяться и для защиты сложных изделий, состоящих не только из черных, но и из черных и цветных металлов.

По данным, приводившимся на Конференции, можно судить, что за последние годы область применения ингибиторов значительно расширилась. Научно-исследовательские лаборатории институтов и вузов, а также и многочисленные лаборатории на заводах провели много опытов, доказавших высокую эффективность применения ингибиторов для защиты от коррозии. Одновременно отмечалось, что объем производства ингибиторов в стране все же еще недостаточен для того, чтобы удовлетворить промышленность.

Участники Конференции отметили большое значение исследований по проблеме изучения и применения замедлителей коррозии для практики нашей промышленности. Конференция показала необходимость всестороннего изучения всех путей применения этих замедлителей и широкого использования их как важного и сравнительно дешевого метода сохранения металлов.

И. Н. Путилова и С. А. Балезин

ЧЕТВЕРТОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ

С 1 до 6 октября в Москве происходило Всесоюзное совещание по электрохимии, созванное Отделением химических наук и Институтом физической химии Академии наук СССР. На 21 пленарном и секционном заседаниях было заслушано 138 докладов по вопросам кинетики и механизма электродных процессов. На первом пленарном заседании были заслушаны приветствия от Химического отделения АН СССР (акад. М. М. Дубинин), от Института физической химии АН СССР (чл.-корр. АН СССР В. И. Спицын) и три доклада: вводный доклад акад. А. Н. Фрумкина о некоторых достижениях, методах и проблемах современной науки об электродных процессах, доклад чешского ученого Я. Коутецкого о работах пражской полярографической школы по изучению химической стадии электродных процессов и обзорный доклад представителя отраслевого института В. С. Багоцкого об электродных процессах в новых химических источниках тока.

Второе заседание было посвящено проблеме влияния строения двойного электрического слоя и адсорбции частиц на кинетику электродных процессов. Из пяти докладов два были сделаны иностранными учеными. Д. Грэм (Амхерст, США) дал общий очерк результатов исследований двойного слоя методом дифференциальной емкости, сообщил свои новые данные по емкости на галлии и предложил деление явлений адсорбции на четыре типа. Р. Парсонс (Бристоль) дал термодинамическое истолкование специфической адсорбции ионов на ртути. В докладе М. А. Лошкарева и А. А. Крюковой (Днепропетровск) излагались представления о тормозящем действии поверхностно-активных веществ на электродные процессы, согласно которым решающую роль в нем играет появление дополнительного энергетического барьера. Если последний велик и слой расположен вне двойного электрического слоя, то ускорение электродного процесса возможно только при потенциале начала десорбции вещества. Если барьер мал и он расположен внутри двойного слоя, то увеличение тока наступает раньше достижения потенциала десорбции. Влияние адсорбции ионных добавок не может быть объяснено только изменением ψ_1-потенциала. В докладе Н. А. Балашовой (Москва) предложен новый метод исследования строения двойного электрического слоя, основанный на применении меченых атомов. Л. И. Антропов предложил использовать при изучении кинетики электрохимических процессов шкалу потенциалов, в которой за основу приняты нулевые точки металлов.

Четыре заседания были посвящены наиболее разработанной области электрохимической кинетики — теории перенапряжения выделения водорода и других процессо[в] электрохимического восстановления. Дж. О'М. Бокрис (США) сообщил о результата[х] непосредственного определения теплоты адсорбции атомов водорода на ртут[и] (55,5 *ккал/моль*). По мере роста энергии адсорбции величина тока обмена на электрода[х] с низким перенапряжением водорода (на которых удаление водорода происходит посредством электрохимической десорбции) не растет, как на электродах с высоким перенапряжением, а падает. Автору удалось реализовать обратимый кислородный электро[д] с потенциалом, близким к теоретическому (1,24 V). В докладе С. В. Горбачева (Москва) был приведен опытный материал по изучению влияния температуры на скорость процессов при электролизе и подчеркнуто значение определения энергии активации дл[я] понимания механизма электрохимических процессов. В работах С. Д. Левино[й], Т. В. Калиш (Москва), И. А. Багоцкой, А. И. Оше (Москва) показаны как «восстановительные», так и «окислительные» свойства атомов водорода, вводимых в сферу электр[о]химической реакции из разрядной трубки или путем диффузии через железный элек[т]род. В докладе М. Смяловского (Польша) приведены результаты работ его школ[ы] по механизму выделения водорода на железном катоде, согласно которым первым а[к]том разряда иона водорода на железе является переход протона из гидроксония внут[рь] решетки железа.

Согласно Р. М. Вишомирскису и Ю. Ю. Матулису (Вильнюс) механизм влияния [не]органических катионов на поляризацию при выделении водорода из разбавленной кислоты при больших плотностях тока в основном заключается в изменении величины ко[н]центрационной поляризации относительно ионов водорода. Я. Коутецкий сообщил результаты своих теоретических работ, которые позволили количественно исследова[ть] химические процессы, протекающие в растворе вблизи поверхности и являющиеся стадией электрохимического процесса. По данным З. А. Иофа и Э. А. Мазниченко (Моск[ва]) при выделении водорода из щелочных растворов на ртутном катоде стадией, определяющей скорость процесса, является присоединение электрона к молекуле воды. [При] этом объяснении необходимо учитывать неравномерность поля в двойном электрическом слое. Перенапряжению водорода в щелочных растворах на железном катоде [б]ыл посвящен доклад Е. М. Кучинского и И. Е. Веселовской (Москва). В сообще[ни]и

С. Минца (Польша) приведены данные, демонстрирующие влияние структурных изменений молекулы азотной кислоты на поляризацию платинового электрода. Ход восстановления нитрат-иона (С. И. Жданов и В. И. Зыков, Москва) на ртутном капельном катоде в присутствии $ThCl_4$ удается объяснить при помощи теории замедленного разряда, если учитывать автокаталитическое действие образующихся при реакции ионов OH^- в присутствии ионов тория и выпадение гидрата окиси тория в результате подщелачивания. Разобран также механизм восстановления бромат-иона в присутствии одновалентных катионов. На примере восстановления аниона персульфата было показано (Н. В. Николаева и Б. Б. Дамаскин, Москва), что влияние величины радиуса катионов фона на скорость реакции восстановления на электроде связано с зависимостью адсорбции катиона от его радиуса, а следовательно, с различием в распределении потенциала в двойном слое.

И. Корыта (Прага) сообщил о результатах своих исследований по кинетике выделения кадмия из цианистых комплексов на ртутных капельном и струйчатом электродах. Т. С. Щеголь (Дзержинск) высказал предположения о механизме восстановления хлорит-иона и природе минимума тока. На примере хрома и железа Я. В. Дурдин, Л. Киш и В. И. Кравцов (Ленинград), убедительно показали эффективность применения осциллографического метода для изучения состояния поверхности растворяющихся металлов и кинетики протекающих на ней процессов. На основе теории замедленного разряда выведено (А. Г. Стромберг, Свердловск) математическое соотношение для определения состава разряжающихся комплексов по зависимости разности потенциалов анодной и катодной полуволн от концентрации комплексообразователя. В обстоятельном докладе акад. Швабе (Дрезден) были изложены результаты его работ по изучению влияния органических растворителей на высоту волн органических деполяризаторов и на их потенциалы полуволн. Калвода (Чехословакия) сделал доклад о методах осциллографической полярографии, развиваемых школой Я. Гейровского. В работе П. И. Заботина, С. П. Бухмана и Г. З. Кирьякова (Алма-Ата) показано, что специфика восстановления индия на ртутном капельном электроде объясняется структурой комплексных ионов и зарядом поверхности электрода.

По упомянутым докладам развернулась оживленная дискуссия, занявшая целое заседание. В дискуссии выступило 33 человека, среди них иностранные гости — Грабовский, Корыта, Коутецкий, Бокрис. Дискуссия способствовала сближению точек зрения.

Весьма оживленная дискуссия развернулась по вопросам диффузионной кинетики, играющей важную роль в изучении электрохимических процессов. В обзорном докладе В. Г. Левич (Москва), отметив важность быстрых нестационарных процессов, остановился на успехах, достигнутых за последние годы в теории конвективной диффузии при ламинарном и турбулентном режимах течения. Развитые им представления приводят к результатам, находящимся в согласии с обширным экспериментальным материалом. В частности, А. И. Федорова, Г. Л. Видович и Л. И. Богуславский (Москва) сообщили о результатах измерения «энергии активации» конвективной диффузии при турбулентном режиме размешивания и отметили хорошее совпадение с теми же величинами, вычисленными по формулам В. Г. Левича. Доклад С. В. Горбачева (Москва) был посвящен теории концентрационной поляризации в отсутствие перемешивания. С. В. Горбачев предложил новое граничное условие вместо обычного при режиме постоянного тока. Доклады Я. П. Гохштейн (Москва), И. Л. Розенфельда и К. А. Жигаловой (Москва), Н. Д. Томашова и Ю. Н. Михайловского (Москва) были посвящены исследованию ряда электрохимических реакций с диффузионным контролем.

В дискуссии выступили Я. Коутецкий, И. Корыта, В. Г. Левич, А. Н. Фрумкин, С. В. Горбачев и др.

Три заседания были уделены очень важной, но еще недостаточно разработанной проблеме механизма процессов электрохимического окисления и пассивации. В обзорном докладе В. И. Веселовского (Москва) были рассмотрены различные типы реакций электрохимического окисления. Автор приходит к выводу, что существенным фактором, во многих случаях определяющим механизм этих реакций, является образование поверхностных кислородных соединений. Б. Н. Кабанов (Москва) сделал обзор работ по перенапряжению кислорода и на примере неокисляющегося электрода (из PbO_2) показал, что наиболее медленной стадией процесса выделения кислорода в кислом растворе является разряд кислорода молекулы воды. Было показано, что и к окисным электродам применима развитая для металлов теория зависимости скорости электродных процессов от строения двойного слоя. Т. Эрдей-Груз (Будапешт) сделал доклад о механизме влияния катионов на перенапряжение килорода. А. И. Красильщиков (Москва) изложил результаты ряда своих работ по механизму ионизации кислорода и окислению водорода на различных электродах при высоких давлениях. В докладе М. А. Геровича и Р. И. Каганович (Москва) были изложены результаты применения меченых атомов к изучению анодных процессов на платине. Оказалось, что кислород воды не участвует в реакции окисления SO_4^{--}. Это говорит об электронном механизме образования надсерной кислоты. В реакции выделения кислорода анион хлорной кислоты принимает участие только при высоких потенциалах электрода, а при низких—кислород образуется из молекул воды. Т. С. Филиппов и Е. И. Яковлева (Москва) доложили работы по

исследованию механизма образования кислородных соединений хлора при электро лизе разбавленных растворов хлорида и соляной кислоты.

Ряд докладов был посвящен электрохимическому окислению и восстановлению органических соединений. Н. Е. Хомутов (Москва) пришел к выводу, что промежуточным продуктом во многих анодных процессах являются свободные органические радикалы появляющиеся в объеме раствора и вызывающие образование цепных реакций. К представлениям об образовании свободных радикалов пришли и В. Г. Хомяков, Н. Г. Бахчисарайцьян и А. П. Томилов (Москва) при исследовании окисления ацетона А. И. Шлыгин и Г. А. Богдановский (Москва) доложили результаты исследования электрохимического окисления спиртов и альдегидов. Важной проблеме электрохимической гидродимеризации сопряженных систем был посвящен докад И. Л. Кнунянца, Н. С. Вязанкина и Н. П. Гамбарян (Москва).

К. Ф. Бонхефер (Геттинген) дал обзор работ своей школы по механизму пассивации металлов, остановившись преимущественно на кислых растворах. Особое внимание уделено механизму активации пассивного железа и механизму распространения активности. Проблеме механизма пассивации посвящены доклады В. М. Новаковского и Л. А. Соколовой (Свердловск) и А.Н. Сухотина (Ленинград), в которых для выяснения природы пассивации железа были приведены данные, полученные при катодной поляризации магнетита. Я. М. Колотыркин (Москва) привел новые данные по электрохимическому поведению ряда металлов при их пассивации и дал математические соотношения для скорости растворения металла при наличии пассивирующей адсорбции. Автор приходит к выводу об отсутствии принципиального различия между анодной и химической пассивацией. Р. Одюбер (Париж) сделал доклад о механизме процесса анодного растворения металлов и о роли анионов в этом процессе, изученном при помощи меченых атомов. В докладе Р. Х. Бурштейн (Москва) было показано, что поглощение поверхностью железа очень малых количеств кислорода повышает активность железа. Переход из активного в пассивное состояние сопровождается изменением характера связи металла с кислородом. В работе А. С. Фоменко, Т. М. Абрамовой и И. Л. Ганкиной (Киев) путем применения тяжелого изотопа кислорода было показано, что атмосферная коррозия железа, магния и цинка идет по электрохимическому механизму. Г. С. Воздвиженский (Казань) в своем докладе изложил результаты, полученные при исследовании пассивации, возникающей в процессе электрополировки металлов. Е. Н. Миролюбов, Н. Д. Томашов и Н. П. Жук (Москва) доложили результаты работы по механизму пассивации железа в присутствии окислителей. Вопросы окисления подверглись дискуссии на отдельном заседании. В прениях выступили Одюбер, Корыта, Коутецкий, Фрумкин, Веселовский и многие другие.

Секция химических источников тока обсуждала результаты работ по исследованию механизма процессов, протекающих в элементах и аккумуляторах. В докладах И. И. Коваля и В. А. Бариленко (Москва), Я. Б. Каспарова, Э. Г. Ямпольской и Б. Н. Кабанова (Подольск), а также Е. В. Криволаповой, Э. С. Вайсберга и Б. Н. Кабанова (Подольск) обсуждался механизм процессов, происходящих на работающих электродах свинцового аккумулятора и был рассмотрен механизм влияния добавок сульфатов бария и кобальта и поверхностно-активных веществ на работу свинцового и двуокисно-свинцового электродов. Исследованию механизма работы железного электрода в щелочных аккумуляторах были посвящены доклады С. А. Розенцвейг и В.И. Левиной (Ленинград), а также С. Ф. Селицкой и Л. А. Леонтьевой (Подольск). Т. А. Крюкова (Москва) и В. Н. Флеров (Горький) доложили о результатах изучения процессов происходящих в элементах и аккумуляторах со щелочными цинкатными электролитами. Доклады Н. А. Шурмовской и Р. Х. Бурштейн (Москва), В. С. Даниель-Бек и др. (Ленинград) были посвящены исследованию процессов, происходящих в железо-угольном и топливном элементах. Общие вопросы механизма работы различных окисных и металлических электродов химических источников тока были рассмотрены в докладах П. Д. Луковцева (Москва) и Д. И. Лейкис (Москва). Н. А. Балашова, В. А. Ивано и Л. Д. Шибаева (Москва) сообщили результаты применения меченых атомов для изучения процессов в химических источниках тока. В докладе Т. Г. Ляпунцовой (Москва) было рассмотрено получение окисных электродов методом анодного осаждения. Доклады и дискуссия вызвали большой интерес у работников промышленности и научно исследовательских институтов.

В докладах секции электродных процессов в расплавах были затронуты теоретические вопросы, освещающие практически важные процессы или поведение техническ важных систем. Например, рассматривались механизмы электродных процессов, имеющих место при производстве алюминия (А. А. Ревазян, Ленинград; С. И. Ремпел Л. П. Ходка, Н. А. Анишева и Л. Н. Антипин, Свердловск), обсуждалось электрохимическое поведение расплавленных шлаков (О. А. Есин, Свердловск; В. Л. Хейфец С. Е. Вайсбурд, Ленинград), сообщалось о применении полярографии к расплавленны средам (И. Д. Панченко, Киев; Н. Г. Човнык, Куйбышев), о коррозии металло в расплавах (Н. И. Тугаринов и Н. Д. Томашов, Москва) и др. Зачитанный докла Р. Пионтелли, Г. Стернгейм, М. Францини, Г. Монтанелли (Милан) посвящен результ там исследования явлений перенапряжения в расплавленных солях. В дискуссии в ступали Д. Бокрис (Филадельфия США), О. А. Есин, С. В. Карпачев (Свердловск) и д

Четыре заседания (пленарных и секционных) были посвящены проблемам электр осаждения металлов и одно заседание электрохимическим процессам в цветной мета

лургии. Р. А. Каишев (София) изложил свои представления в области роста кристаллов металлов на катоде и расшифровал при помощи микрокиносъемки и данных электрохимических измерений механизм спирального роста кристаллов серебра. Д. Бокрис (Филадельфия) изложил результаты применения метода переменных токов к исследованию кинетики электродных процессов на твердых электродах. А. А. Сутягина и К. М. Горбунова (Москва) сообщили о закономерностях и механизме образования кристаллического и аморфного типов осадков металлов под влиянием переменного и пульсирующего тока и адсорбции поверхностно-активных веществ. Показана возможность резкого воздействия на структуру и свойства получаемых осадков. А.Т. Ваграмян (Москва) доложил о роли неоднородности поверхности катода в процессе электроосаждения металла и о связи между скоростью адсорбции поверхностно-активных веществ и структурой электроосажденного металла. А. В. Измайлов (Москва) сделал доклад об исследовании температурным методом механизма электроосаждения металлов из растворов, широко применяемых в промышленности. 12 докладов было посвящено важнейшей для этой области электрохимии проблеме—совместного разряда ионов (Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова, Москва; Ю. В. Баймаков, Ленинград; Н. Т. Кудрявцев и К. М. Тютина, Москва; А. Л. Ротинян и В. Л. Хейфец, Ленинград; В. М. Жогина и Б. Я. Казначей (Москва); А. И. Красовский, Москва; Г. А. Цыганов, А. И Черниловская и А. И. Иосилевич,Ташкент: Д. П. Зосимович и Н. Е. Нечаева и др. (Киев). К этой проблеме примыкает обсуждавшийся вопрос получения сверхчистых металлов (А. Е. Порхунов, Усть-Каменогорск: В. В. Бабошкин, Орск). Ряд докладов касался практически важного вопроса—сцепления осадков металлов с основой (М. П. Морхов и К. Н. Харламов, Москва; Л. И. Каданер и А. Х. Масик и др., Харьков). Некоторые доклады секции электроосаждения носили узко прикладной характер.

Обзорный доклад по электрохимическим процессам в цветной металлургии сделал В. В. Стендер (Днепропетровск). Он указал на важность установления взаимосвязи металлургических и химических производств на основе нового решения проблемы анодов. М. Т. Козловский (Алма-Ата) затронул вопросы амальгамной металлургии. Два доклада были посвящены вопросам рафинировки металлов.

На секции электролиза в промышленности большой интерес и оживленную дискуссию вызвали доклады, посвященные протеканию электродных процессов, имеющих непосредственное отношение к отдельным отраслям электрохимической промышленности.

В докладе А. А. Ракова (Москва) показан путь регулирования преимущественного выхода одного из возможных продуктов анодного окисления — кислорода, надсерной кислоты, озона. Выход по току озона, в частности, может быть доведен на платиновом аноде до 30%. В отношении сложного процесса электролиза соляной кислоты, при котором возможно образование ряда продуктов, Д. П. Семченко и К. Г. Ильин (Новочеркасск) доложили интересные данные о возможности регулирования преимущественного направления анодного процесса условиями электролиза и концентрацией HCl. Результаты по определению удельной поверхности графитовых анодов относительно роли поверхности пор электрода в анодном процессе выделения хлора доложены О. С. Ксенжеком и В. В. Стендером (Днепропетровск). О роли условий электролиза при разряде Cl^- и OH^- на графите сообщено в докладе Т. Е. Филиппова, А. В. Моцаревой и В. А. Гриневич (Москва). Большой интерес вызвал доклад О. В. Избековой, зачитавшей его от имени группы исследователей школы покойного Н. Н. Воронина (Киев), по электровосстановлению кислорода в щелочных растворах с получением H_2O_2 путем продавливания деполяризатора через поры электрода. Чу Юн-чао (Китай) сообщил о развитии электрохимических исследований в Китае.

Четвертое совещание по электрохимии продемонстрировало большой количественный и качественный рост электрохимической науки в Советском Союзе. За последние годы увеличилась связь теоретической электрохимии с электрохимическими производствами, что было видно из многочисленных выступлений работников отраслевых институтов с докладами и в дискуссии.

Значительно повысился уровень теоретических работ по электрохимии. В ряде докладов отмечался и рост экспериментальной техники электрохимических работ. Большой авторитет советской электрохимической школы подчеркивался в выступлениях иностранных ученых. Совещание принесло большую пользу делу укрепления научных связей советских ученых между собой и с иностранными учеными. В связи с Совещанием был проведен ряд узких дискуссий с активным участием иностранных ученых— по пассивности металлов, по вопросу о связи между вольта-потенциалом и потенциалом нулевого заряда, о так называемом потенциале Биллитера и др.

Труды четвертого совещания по электрохимии должны быть опубликованы в 1957 г.

Б. Н. Кабанов



АКАДЕМИК В. А. КАРГИН—ВЫДАЮЩИЙСЯ УЧЕНЫЙ В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

(К 50-летию со дня рождения)

23 января 1957 г. исполнилось 50 лет со дня рождения академика Валентина Алексеевича Каргина, создавшего физико-химическую школу высокомолекулярных соединений и ряд важнейших направлений исследования в области современной коллоидной химии.

В круг постоянных научных интересов В. А. Каргина входят многие актуальные проблемы науки и народного хозяйства нашей страны —от генезиса коллоидных частиц и коллоидно-химических особенностей почв и грунтов до новых синтетических материалов, необходимых для развития современной техники и многих отраслей промышленности.

В. А. Каргин рано начал свою трудовую деятельность. Еще в средней школе он работал лаборантом и продолжал эту работу в учреждениях по обследованию курской магнитной аномалии. В 1924 г., семнадцатилетним юношей, В. А. Каргин приступил к научной работе в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова и через два года опубликовал свою первую статью по аналитической химии. Одновременно он учился на химическом факультете Московского государственного университета, который и окончил в 1930 г. В это же время он вел исследовательскую работу в группе акад. А. Е. Ферсмана по радиоактивным рудам и в лаборатории треста «Русские самоцветы». За период 1926—1932 гг. В. А. Каргин опубликовал более 10 оригинальных работ в области аналитической и коллоидной химии, выполненных в лаборатории чл.-корр. АН СССР А. И. Рабиновича.

В 1932—1934 гг. В. А. Каргин принимал участие в важной по своему значению Памирской экспедиции в качестве геохимика и внес значительный вклад в ее работу, участвуя в открытии месторождений прозрачного кварца.

В 1936 г. В. А. Каргину присуждается без защиты диссертации ученая степень доктора химических наук; с 1937 г. он заведует лабораторией коллоидной химии в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, разрабатывая со своими учениками актуальные проблемы строения и устойчивости коллоидных растворов и физико-химии высокомолекулярных соединений.

В 1946 г. В. А. Каргин избирается членом-корреспондентом, а в 1953 г.— действительным членом Академии наук СССР.

За годы своей научной деятельности В. А. Каргин создал обширную школу учеников и последователей, многие из которых уже стали видными учеными, самостоятельно прокладывающими новые пути в науке. Здесь мы встречаемся с именами профессоров и докторов наук — М. Е. Шишниашвили, З. Я. Берестневой, Г. Л. Слонимского, П. В. Козлова, П. И. Зубова, А. А. Тагер, Х. У. Усманова, Н. В. Михайлова; кандидатов наук — Т. И. Соголовой, В. Л. Карпова, Д. И. Лейпунской

Е. Е. Рылова, М. Н. Штединг, Ю. М. Малинского и др. Вместе с учениками В. А. Каргин опубликовал более 150 научных трудов.

Ранние работы В. А. Каргина были посвящены исследованиям в области гидрофобных коллоидов. Ценность и оригинальность направления этих работ выражались как в систематическом применении новых электрохимических методов исследования, так и в глубоком изучении химической стороны проблем и прежде всего проблемы устойчивости коллоидных растворов классического типа. Тонкие экспериментальные исследования строения поверхности коллоидных частиц SiO_2, Al_2O_3 и др. по спектрам поглощения адсорбированных электролитов, по анализу ультрафильтратов коллоидных растворов позволили В. А. Каргину показать, что устойчивость гидрофобных золей связана не с собственной ионизацией коллоидных частиц, а с наличием стабилизирующих электролитов, концентрация которых должна быть сравнительно большой. При этом наблюдаются значительные отклонения от простых законов адсорбции потенциалопределяющих ионов и резко выраженное явление молекулярной адсорбции электролита коллоидными частицами (В. А. Каргин, А. И. Рабинович, З. Я. Берестнева, Н. А. Оганджанова). Вместе с этим устанавливается важная роль гидрофилизации поверхности частиц, например, вследствие адсорбционного или химического покрытия их тонкими слоями гидроксидных соединений (В. А. Каргин, М. Е. Шишниашвили).

Выясняя механизм химических взаимодействий в коллоидных системах, В. А. Каргин показал, что реакции между различными коллоидами протекают в основном через дисперсионную среду, т. е. через истинный раствор, а не путем прямого взаимодействия частиц (С. А. Кац, З. Я. Берестнева). Развивая эти исследования, В. А. Каргин разработал ряд оригинальных методов приготовления и изучения коллоидных систем — высоковольтного электродиализа для очистки коллоидов, многокамерного электродиализа для их синтеза и разделения, а также для оценки качества антикоррозионных покрытий (М. И. Карякина, З. Я. Берестнева). Эти работы в настоящее время успешно развиваются учениками В. А. Каргина в Институте химии Академии наук Грузинской ССР (М. Е. Шишниашвили и др.).

В дальнейшем работы В. А. Каргина в области коллоидной химии получили новое развитие в его исследованиях механизма возникновения частиц дисперсной фазы в коллоидных растворах. Применяя электронно-микроскопическое исследование и электронографический анализ, В. А. Каргин и З. Я. Берестнева показали, что первая стадия возникновения твердой дисперсной фазы состоит в образовании сравнительно крупных аморфных сфероидальных частиц, внутри которых затем развивается процесс кристаллизации, что приводит в данной среде к распаду их на отдельные кристаллики коллоидных размеров.

В начале тридцатых годов В.А. Каргин обращает свое внимание на начавшееся бурное развитие химии высокомолекулярных соединений. Предвидя огромное будущее этой молодой науки, В. А. Каргин начинает широко разрабатывать физическую химию высокомолекулулярных веществ. Сначала в Институте искусственного волокна, а затем в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, В. А. Каргин совместно со своими сотрудниками систематически исследует структуру и свойства высокомолекулярных соединений целлюлозы и ее производных, каучуков и белковых веществ. Эти работы сначала являлись логическим продолжением сложившегося ранее направления в области электрохимии коллоидов, а затем приобрели самостоятельное значение. Работы с С. П. Папковым и А. А. Тагер и др. привели к развитию термодинамики процессов растворения каучукоподобных аморфных полимеров.

Наиболее значительными из этих работ являются исследования по электрохимии и термохимии растворов нитро- и ацетилцеллюлозы (С. П. Папков, Н. В. Михайлов), структурной вязкости и в области потенциометрического анализа растворов ксантогена целлюлозы (вискозы), медно-аммиачных растворов целлюлозы (Р. С. Нейман, В. А. Давыдов и др.). Далее необходимо сказать о систематических изучениях природы и механизма процессов набухания и растворения каучукоподобных полимеров — полиизобутилена, поливиниловых производных и некоторых эфиров целлюлозы (А. А. Тагер, . В. Гатовская). В результате этих исследований были отвергнуты основные положения мицеллярной теории строения полимеров и их свойств в растворах, впервые было показано, что процесс растворения целлюлозы, ее производных и каучукоподобных полимеров не является специфически коллоидным, а представляет собой обычную картину образования истинных молекулярных растворов; возникающие при этом структурно-механические (эластично-пластические) свойства в достаточно концентрированных растворах являются следствием развития пространственной молекулярной структуры, приводящего в пределе к застудневанию растворов. Эти выводы были распространены на некоторые синтетические каучуки и ряд белковых веществ в работах с П. И. Зубовым и З. Н. Журкиной. Дальнейшие работы В. А. Каргина и его учеников в области высокомолекулярных соединений в значительной степени посвящены выяснению связи между структурой, механическими и термодинамическими свойствами линейных полимеров. Были систематически изучены фазовые состояния многих полимеров и, вопреки взглядам на строение целлюлозы как кристаллического вещества, широко распространенным у нас в СССР и, в особенности, за границей, впервые было установлено аморфное строение целлюлозы и некоторых важных ее производных (Н. В. Михайлов, . И. Елинек, Д. И. Лейпунская, В. Л. Карпов и З. М. Пинскер, Х. У. Усманов.) Связанные с этим фундаментальные исследования механических свойств аморфных по-

лимеров привели к весьма важным закономерностям взаимных переходов стеклообразного, высокоэластического и вязко-текучего состояний в связи с цепным строением линейных молекул полимеров (Г. Л. Слонимский, Т. И. Соголова, Ю. М. Малинский). Эти работы, развивавшиеся в контакте с исследованиями школы ленинградских ученых: акад. А. П. Александрова, чл.-корр. АН СССР П. П. Кобеко, С. Н. Журкова и др., установили роль релаксационных процессов в механизме деформации аморфных полимеров и явились научной основой общих принципов их упрочнения. Исследования В. А. Каргина совместно с Н. В. Михайловым, П. В. Козловым и др. позволили разработать методы получения высокопрочных гидратцеллюлозных волокон, пленок и других изделий на основе высокомолекулярных соединений.

В последние годы В. А. Каргин в своих совместных работах с Г. Л. Слонимским сосредоточил свое внимание на кристаллических полимерах, показав, что формальный перенос представлений, развитых для низкомолекулярных кристаллических тел, на высокомолекулярные вещества является ошибочным. В результате этих работ в настоящее время уже наметились пути создания общей теории кристаллического состояния полимеров. Представления о строении и свойствах линейных макромолекул, развитые В. А. Каргиным, являются основой современной физической химии полимеров и широко используются при решении ряда задач производства и применения новых полимерных материалов.

В. А. Каргин является организатором новых физико-химических направлений научной работы в ряде отраслевых институтов промышленности. Развитие этих направлений привело к созданию соответствующих лабораторий в институтах искусственного волокна, пластических масс, кино-фотопромышленности и др. Работы школы В. А. Каргина успешно развиваются его учениками в ряде научных центров нашей страны, например в Тбилиси (М. Е. Шишниашвили) по коллоидным суспензиям бентонитовых глин, в Ташкенте (Х. У. Усмановым) по строению природной целлюлозы и др.

В. А. Каргин в течение многих лет ведет большую научно-организационную работу. В последние годы он является председателем Комиссии по высокомолекулярным соединениям при Академии наук СССР и осуществляет общее руководство и координацию работ в области полимеров в системе институтов Академии наук СССР. В. А. Каргин возглавляет многие постоянно действующие и периодически создаваемые правительственными органами и Академией наук ученые советы и научные комиссии по важнейшим задачам государственного значения в области производства и применения синтетических полимеров.

В последние годы он уделяет много внимания университетской подготовке молодежи, ежегодно читая курс физической химии полимеров на химическом факультете Московского университета; организовал в МГУ кафедру физико-химии высокомолекулярных соединений.

Наряду с научной, научно-организационной и педагогической работой В.А. Каргин вел большую общественную деятельность в качестве депутата Московского городского совета депутатов трудящихся нескольких созывов, является членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования СССР и активно участвует в работе научных и инженерно-технических обществ.

Многолетняя плодотворная научная и практическая деятельность В. А. Каргина хорошо известна ученым нашей страны и за границей; она получила высокую оценку нашего Правительства и широкое признание инженерно-технической общественности различных отраслей промышленности.

В. А. Каргин награжден орденом Ленина, орденом Трудового Красного Знамени, тремя премиями им. И. В. Сталина и двумя премиями им. А. Н. Баха.

В. А. Каргин находится в расцвете своих творческих способностей, и мы горячо желаем нашему дорогому другу и товарищу по работе здоровья, бодрости и больших творческих успехов в его плодотворной и многогранной деятельности на благо нашей Социалистической страны и советской науки.

Н. В. Михайлов, П. А. Ребиндер

РЕЦЕНЗИИ

Ф. М. Шемякин, Э. С. Мицеловский, Д. В. Романов. **Хроматографический анализ. Введение в теорию и практику.** Госхимиздат, Москва, 1955, стр. 1—208.

Хроматографический анализ представляет собой один из важных и широко распространенных современных методов исследования вещества. Он помогает изучать сложнейшие соединения, содержащиеся в растительных и животных организмах, в органических и минеральных природных продуктах, дает возможность выделять их в чистом виде из, казалось бы, совершенно неразделимых смесей. Вместе с тем он позволяет быстро и отчетливо определять в смесях наличие различных ионов, комплексов, соединений и пр., являясь в этом отношении одним из самых действенных методов современной аналитической химии. Некоторые результаты, полученные при помощи хроматографического анализа, послужили основой для возникновения производств, связанных с выделением из сложных смесей разнообразных индивидуальных веществ, с очисткой различных веществ от трудно отделимых примесей и т. д.

Словом, значение хроматографического анализа в современной науке весьма велико и многообразно. Не без основания хроматографический анализ сравнивают иногда со спектральным анализом, впервые введенным в практику Бунзеном и Кирхгофом почти 100 лет назад и оказавшим науке неоценимые услуги.

Известно, что спектральный анализ с самого момента своего введения в практику непрерывно развивался и в настоящее время все еще находится на подъеме. В практику исследовательских и контрольно-аналитических лабораторий постоянно вводятся новые приемы спектроскопических и спектрографических определений, новейшие методы и усовершенствованная аппаратура. Будущее спектрального анализа несомненно перспективно.

Еще более перспективным является хроматографический анализ. Выросший из разрозненных наблюдений и из подчас примитивных приемов исследования, объединяемый в настоящее время достаточно хорошо разработанной теорией, обогащенный опытом работы многих исследователей на протяжении последних десятилетий, хроматографический анализ представляет собою и быстро развивающуюся область науки, и незаменимый в современной аналитической практике метод исследования. Все новые и новые области применения завоевывает себе этот важный современный метод анализа сложных смесей.

Несмотря на то, что родиной хроматографического анализа является наша страна, распространение этого метода в современных его формах произошло у нас с некоторым запозданием по сравнению с передовыми в научном отношении зарубежными странами. В сущности говоря, широкое применение в наших лабораториях хроматографический анализ нашел лишь в послевоенные годы.

Естественно, что первые работы, выполненные у нас при помощи хроматографического анализа, базировались почти исключительно на иностранных руководствах. Только в 1946 г. в серии «Классики науки», издаваемой Академией наук СССР, появился сборник избранных трудов основоположника хроматографического метода М. С. Цвета. С 1949 г. начали выходить сборники статей «Хроматография». Однако популярного пособия по хроматографическому анализу у нас до сих пор издано не было.

Рецензируемая книга является первым практическим руководством по хроматографическому анализу на русском языке и содержит в себе необходимые для лабораторного работника элементарные сведения как по теории, так и по практическим приемам хроматографического анализа.

Во «Введении» (гл. I) авторы перечисляют некоторые задачи, решаемые современной хроматографией. Среди них имеются и такие важные для современной науки задачи, как «установление структуры молекулы на основании положения адсорбируемого вещества в хроматографическом ряду (разделение геометрических и оптических изомеров)» и т. д. Здесь же даны основные определения и краткий исторический очерк развития теории и практики метода.

В главе «Теоретические основы хроматографического метода анализа» (гл. II) даны основы теории хроматографии. Авторы излагают здесь учение об адсорбции как теоретическую основу хроматографического метода. Они совершенно правильно разграничивают так называемый капиллярный анализ, в том числе анализ на фильтровальной бумаге, от адсорбционного хроматографического метода. Оба этих метода намеренно смешиваются некоторыми зарубежными учеными из капиталистических стран,

пытающимися ставить под сомнение на этом основании приоритет М. С. Цвета в открытии хроматографии. К сожалению, авторам книги, по-видимому, оказалась неизвестной дискуссия по этому поводу между Вейлем и Вильямсом, с одной стороны [1], и Х. С. Коштоянцем и К. Ф. Калмыковым—с другой [2].

Материал второй главы дается авторами книги, исходя из четырех основных направлений развития хроматографического анализа: 1) молекулярная хроматография, 2) ионообменная хроматография, 3) распределительная хроматография и 4) осадочная хроматография. Соответственно этим направлениям рассмотрены явления адсорбции (равновесие, кинетика и динамика), жидкостная хроматография, связанная с выделением адсорбированного вещества путем промывания колонки растворителем, затем ионообменный сорбционный анализ, распределительная и осадочная хроматография. Здесь же рассматриваются некоторые частные случаи и явления, связанные с адсорбцией вещества. Достоинством главы является тесная увязка излагаемого теоретического материала с практическими задачами хроматографического анализа.

В гл. III «Основные приборы и вещества, применяемые в хроматографии» описываются простейшие типы лабораторных устройств для хроматографического анализа, а также адсорбенты и растворители, применяемые в современной хроматографии. В специальной таблице даны ориентировочные указания о выборе наиболее целесообразных сорбентов и растворителей при исследовании веществ, относящихся к различным классам главным образом органических соединений, а также природных продуктов.

Глава IV «Видоизменения хроматографического анализа» посвящена важным для практики хроматографического анализа сведениям, в частности о люминесцентном хроматографическом анализе, о специальных индикаторах, употребляемых в хроматографии, и т. д.

В гл. V и VI приводится довольно значительный материал по хроматографическому анализу неорганических и органических веществ. На примерах отдельных веществ различных классов соединений рассматриваются различные проблемы, связанные с применением хроматографии, и даются указания на соответствующие работы отечественных и иностранных исследователей. Практический работник лаборатории может получить здесь необходимые ему в различных частных случаях исследования указания и литературные ссылки.

Последняя заключительная гл. VII посвящена краткому обзору проблемы применения хроматографии в промышленности. Здесь в самых общих чертах рассматривается проблема умягчения воды при помощи ионообменной адсорбции и очистки разнообразных веществ и материалов.

Таково содержание рецензируемой книги.

В отличие от известных иностранных руководств по хроматографии [3], книга Ф. М. Шемякина, Э. С. Мицеловского и Д. В. Романова носит характер элементарного практического руководства. Несмотря на свой небольшой объем, она дает основные необходимые сведения для практического работника лаборатории.

Было бы, однако, желательно несколько расширить материал об аппаратуре, например, связанной с выделением и промывкой адсорбированных в колонке веществ, и, в особенности, о методах изготовления и подготовки адсорбентов. Вообще, надо сказать, что от практического руководства требовалось бы несколько больше справочных данных, в особенности по адсорбентам и растворителям. К сожалению, например, в книжке нет указаний о критериях чистоты адсорбентов и растворителей, данных, откуда можно получить соответствующие адсорбенты, и т. д.

Авторы книги известны своими работами по хроматографии. Естественно, что они приводят многочисленные ссылки на эти работы. Вместе с этим следовало бы дать ссылки и на работы других видных исследователей по хроматографии, особенно зарубежных. К сожалению, большая часть ссылок на зарубежные работы охватывает лишь сороковые годы. За последние годы почти не приводится ссылок на иностранные работы. Между тем в ряде журналов печатаются интересные сообщения о применении хроматографии для различных целей, в особенности, в исследованиях в области биохимии.

Мы полагаем, что практическое руководство по хроматографии Ф. М. Шемякина Э. С. Мицеловского и Д. В. Романова несомненно окажет большую пользу нашим исследователям и аналитикам контрольных лабораторий.

Н. А. Фигуровский

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Weil a. T. J. Williams, Nature, 166, 1000, 1950, 167, 906, 1951
2. Х. С. Коштоянц, К. Ф. Калмыков, Биохимия, 16, 479, 1951; Материалы по истории отечественной химии, Второе всесоюзное совещание, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 173
3. L. Zechmeister, L. Cholnoky, Chromatographische Adsorptionsmethode, Wien, 1938

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

Рецензия

CONTENTS

Experimental Methods and Techniques

Discussion

Communications to the Editor

Proceedings

Reviews

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Редакция Журнала физической химии доводит до сведения авторов, что, ввиду большой перегрузки портфеля, Редакция не в состоянии обеспечить своевременную публикацию статей, объем которых превышает 15 страниц (отпечатанных на машинке (через 2 интервала). В этот объем включаются также и рисунки, из расчета 1/8 страницы на рисунок.

Объем Письма в Редакцию не должен превышать 4 страниц (отпечатанных на машинке), причем в этом случае допускается не более трех рисунков.

Статьи большего объема Редакция вынуждена будет сокращать по согласованию с автором, что неизбежно приведет к затягиванию сроков публикации.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в Журнал физической химии, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля в 4 *см*. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ⌣, а подстрочные — скобкой ⌢.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$), а строчные двумя черточками сверху (например, $\overline{\overline{o}}$), 0 (нуль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как *c* и *C*, *k* и *K*, *p* и *P*, *u* и *U*, *s* и *S*, *z* и *Z*, *v* и *w* и *W*. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи, страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобах. Категорически не допускаются ссылки на не опубликованные работы (кроме диссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е., и т. п., и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — *кг*; грамм — *г*; грамм-молекула — *г-мол*; миллиграммолекула — *мг-мол*; метр — *м*; дециметр — *дм*; сантиметр — *см*; миллиметр — *мм*; литр — *л*; миллилитр — *мл*; квадратный сантиметр — *см*²; кубический сантиметр — *см*³; орто-, мета-, пара- — *о*-, *м*- и *п*-; нормальный — *N*, децинормальный — 0,1 *N*; молярный — *M*; температура кипения — т. кип.; температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов; кроме выводов представлять резюме на английском языке, можно писать по-русски, а редакция переведет своими силами.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для серьезной переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статьи.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

Т-03176 Подписано к печати 23.IV.1957 г. Печ. л. 22,6+3 вкл. Уч.-изд. л. 25,2
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 8¹/₄ Зак. 1208 Тираж 4050 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.